

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-239402

(43) 公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 B 31/02

C 0 8 B 31/02

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平7-44487	(71) 出願人	391028210 日本コーンスターチ株式会社 愛知県名古屋市中区丸の内2丁目20番19号
(22) 出願日	平成7年(1995)3月3日	(72) 発明者	田中 秀行 愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コー ンスターチ株式会社開発研究所内
		(72) 発明者	打江 勇 愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コー ンスターチ株式会社開発研究所内
		(72) 発明者	奥村 康仁 愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コー ンスターチ株式会社開発研究所内
		(74) 代理人	弁理士 飯田 隆太郎 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉

(57) 【要約】

【目的】 成形品等に形成した場合において、可塑剤の無配合または少量配合で成形品に所要の柔軟性及び実用化レベルの靱性を容易に得ることができ、しかも、成形品に実用化レベルの水分関連物性がもたらされる澱粉誘導体を提供すること。

【構成】 エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている澱粉。エステル化の対応酸として、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択する。ポリビニルエステルの対応酸として、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸、芳香族カルボン酸の1種または2種以上から選択する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エステル化と共に、ポリビニルエステル
のグラフト化がなされている澱粉であって、
前記エステル化の対応酸が、炭素数 2～18 の飽和・不
飽和脂肪族、芳香族カルボン酸類の 1 種または 2 種以
上から選択され、

前記ポリビニルエステルの対応酸が、炭素数 2～18 の
飽和・不飽和脂肪族、芳香族カルボン酸の 1 種または 2
種以上から選択されている、

ことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重
合澱粉。

【請求項 2】 請求項 1 において、前記エステル化の置
換度 (DS) が 0.1～2.8 であり、前記ポリビニル
エステルのグラフト化率が 50 wt% 以下であることを特
徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載のエステル化ビ
ニルエステルグラフト重合澱粉を合成する方法であっ
て、

前記エステル化を、ビニルエステルをエステル化試薬と
し、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と
反応させて行うことを特徴とするエステル化ビニルエ
ステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 4】 請求項 3 において、前記ビニルエステル
が液状 (加熱融解したものを含む。) のとき、前記非水
有機溶媒として該ビニルエステルを使用することを特徴
とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合
成方法。

【請求項 5】 請求項 3 において、前記非水有機溶媒
が、

①澱粉溶解性の有機溶媒、及び/又は
②澱粉非溶解性であって、ビニルエステル・澱粉エステ
ル溶解性 (相溶性) の有機溶媒、
であることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラ
フト重合澱粉の合成方法。

【請求項 6】 請求項 3～5 のいずれかにおいて、前記
エステル化触媒が、

①周期表中第 5 周期までに属する金属の水酸化物及び/
又は硫酸塩もしくは炭酸塩、②ジメチルアミノピリジン
等の有機物層間転移触媒、及び、③第 4 級アンモニウム
塩等のアミノ化合物、の各群のいずれかから選択される
ことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重
合澱粉の合成方法。

【請求項 7】 請求項 3～6 のいずれかにおいて、前記エ
ステル化触媒を、原料澱粉に予め含浸させておくことを
特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉
の合成方法。

【請求項 8】 請求項 1 または 2 に記載のエステル化ビ
ニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法において、
前記グラフト化を、ビニルエステルをグラフト化試薬とし、
ラジカル重合法により行うことを特徴とするエス

2

ル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 9】 請求項 3～8 において、前記グラフト化
を、前記エステル化の前工程または後工程として行うと
ともに、ビニルエステルをグラフト化試薬としてラジカ
ル重合法により行うこと、を特徴とするエステル化ビ
ニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 10】 請求項 1 または 2 に記載のエステル化
ビニルエステルグラフト重合澱粉を合成する方法であっ
て、

前記エステル化・グラフト化を水の存在下で、ビニルエ
ステルを、エステル化・グラフト化試薬として澱粉と反
応させて行うことを特徴とするエステル化ビニルエ
ステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 11】 請求項 8～10 のいずれかにおいて、
ラジカル重合開始剤と共に、助触媒として、周期表中第
5 周期までに属する金属の水酸化物及び/又は硫酸塩も
しくは炭酸塩を使用することを特徴とするエステル化ビ
ニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 12】 請求項 8～10 のいずれかにおいて、
ラジカル重合開始剤が、過硫酸アルカリ、ジアルキル過酸
化物、ジアルキル過酸化物、アゾ化合物、セリウム系開
始剤、過酸化水素のいずれかから 1 種または 2 種以上選
択されることを特徴とするエステル化ビニルエステルグ
ラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 13】 請求項 8～9・11～12 のいずれか
において、前記ラジカル重合法を前記ビニルエステルモ
ノマーを溶媒として塊状重合により行うことを特徴とす
るエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方
法。

【請求項 14】 請求項 8～9・11～12 のいずれか
において、前記ラジカル重合法を、前記エステル化に使用
する非水有機溶媒中で、溶液重合により行うことを特
徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の
合成方法。

【請求項 15】 請求項 8～9・11～12 のいずれか
において、ラジカル重合法を水中で、懸濁重合により行
うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト
重合澱粉の合成方法。

【請求項 16】 請求項 8～13 のいずれかにおいて、前
記グラフト化時のラジカル重合の競争反応で発生するホ
モポリビニルエステルの生成物中の組成が 45 wt% 以下
とすることを特徴とするエステル化ビニルエステルグ
ラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 17】 生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物
において、

ベースポリマーの全部または一部が、請求項 1 または 2
に記載のエステル化グラフト化澱粉で構成され、副資材
として生分解性可塑性及び/またはフィラーが配合され
てなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 18】 請求項 17 において、前記ベースポリ

50

マーとしてエステル化グラフト化澱粉に混合されるポリマーが、エステル及び/又はエーテル系澱粉誘導体、及び、それぞれ生分解性ポリエステル、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステルの群から1種または2種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項19】 請求項17または18において、前記生分解性可塑剤として、フタル酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪族エステル誘導体、リン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれからか1種または2種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項20】 請求項17～19のいずれかにおいて、前記フィラーとして、天然系無機質フィラー、天然系有機質フィラー、及び合成系フィラーのいずれからか1種または2種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉及びその合成方法、該エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を用いた生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年環境問題が討議される中で、各種の生分解性プラスチック（熱可塑性樹脂組成物）の開発が盛んである。

【0003】その中で、高度エステル化澱粉やビニルグラフト化澱粉等の澱粉誘導体を使用する生分解性プラスチックに関する提案も種々なされている。

【0004】なお、本発明の発明性に直接的な影響を与えるものではないが、公知文献として下記のようなものが存在する。

【0005】エステル化澱粉の例としては、USP 5367067、PCT/US92/02003等があり、他方、グラフト化澱粉の例としては、特開平5-125101号、及び「A New Bio-degradable Plastic Made from Starch Graft Poly(methyl Acrylate) Copolymer」(Journal of Applied Polymer Science, Vol.2, 459-466, 1978) 等がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者らが知る限りにおいては、澱粉誘導体を使用する生分解性プラスチックが実用化され上市された例を見聞しない。

【0007】その理由は、高度エステル化澱粉やビニルグラフト化澱粉を使用した成形品等（成形品・フィルム・シート・発泡体を言う。）について、本発明者らが、物性試験を行った結果によれば、下記の如くであると推定される。

【0008】①成形品等に形成した場合において、脆く実用化レベルの靱性を得難い。実用化レベルの靱性を得ようとしたり、また軟質成形品を得ようとするとき多量に可塑剤を配合する必要がある（可塑剤の多量配合は強度低下・物性の経時劣化等の問題を引き起こす）。

【0009】②成形品等は、水分の影響を受け易く、即ち、感水性が高く、耐水性・耐湿性・撥水性・耐水蒸気透過性等の水環境下物性において実用化レベルのものを得難い。

【0010】本発明は、上記にかんがみて、成形品等に形成した場合において、可塑剤の無配合または少量配合で成形品に所要の柔軟性及び実用化レベルの靱性を容易に得ることができ、しかも、成形品に実用化レベルの水分関連物性のものが容易に得られる澱粉誘導体及びその合成方法並びに熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、澱粉系生分解樹脂の研究開発に鋭意努力をした結果、下記構成のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉及びその合成方法並びに熱可塑性樹脂組成物に想到した。

【0012】(1) 請求項1～2に係るエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉は、エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、前記エステル化の対応澱粉が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪族類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択され、前記ポリビニルエステルの対応澱粉が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪族、芳香族カルボン酸の1種または2種以上から選択されている、構成を全部または要部とすることを特徴とする。

【0013】(2) 請求項3～14に係るエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法は、①エステル化を、ビニルエステルをエステル化試薬とし、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させて行うこと、及び/又は②グラフト化を、ビニルエステルをグラフト化試薬とし、ラジカル重合法により行うこと、を構成の全部または要部とすることを特徴とする。

【0014】(3) 請求項15～20に係る熱可塑性樹脂組成物は、ベースポリマーの全部または一部が、請求項1または2に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉で構成され、副資材として生分解性可塑剤及び/またはフィラーが配合されてなることを構成の全部または要部とすることを特徴とする。

【0015】

【手段の詳細な説明】

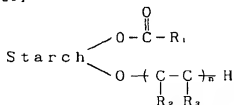
A. 本発明のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉は、基本的には、エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、エステル化の対応澱粉が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪族

類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択され、ポリビニルエステルの対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪族、芳香族カルボン酸の1種または2種以上から選択されている構成である。

【0016】即ち、エステル化ビニルエステルグラフト重合樹脂は、下記構式で示されるものである。

【0017】

【化1】



【0018】ここで Starch：澱粉分子残基
R₁：炭素数1～17（望ましくは1～7）のアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか

R₂：水素またはアルキル基

R₃：OCOR₄、COOR₄

R₄：炭素数1～17（望ましくは1～7）のアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか

なお、R₁、R₂におけるアルキル基としては、メチル・エチル・プロピル・ブチル・オクチル・ドデシル・ステアシル等を、アルケニル基としては、アクリル・ヘキセニル・オクチニル等のアルケニル基等を、アリール基としてはベンジル・pトルイル・キシリル等を、それぞれ具体的に挙げる事ができる。これらの内、メチル・エチル・プロピル等のアルキル基がよく好ましい。

【0019】(1) 通常、エステル化の置換度(DS)は0.1～2.8（望ましくは0.5～2.5）であり、ポリビニルエステルのグラフト化率が50wt%以下（望ましくは5～45wt%）とする。

【0020】ここで、エステル置換度が、0.1未満では吸湿性・成形性等の物性に改善効果が薄く、2.8を超える生分解性の速さが遅くなる。

【0021】グラフト化率が50wt%を超えると生分解性の速さが遅くなる。

【0022】B. 上記エステル化ビニルエステルグラフト重合樹脂の合成方法は、特に限定されないが、下記方法で合成することが望ましい。

【0023】即ち、当該好適な方法は、①エステル化を、ビニルエステルをエステル化試薬とし、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用し澱粉と反応させて行うこと、及び/又は②グラフト化を、ビニルエステルをグラフト化試薬とし、ラジカル重合法により行うこと、を構成の全部または要部とするものである。

【0024】エステル化ビニルエステルグラフト重合樹脂の原料澱粉としては、①コーンスターチ、ハイアミロースコーンスターチ、小麦澱粉等の地上茎未変性澱粉、②馬鈴薯澱粉、タロイカ澱粉等の地下茎未変性澱粉、及び

③それらの澱粉の低度エステル化・エーテル化・酸化する、澱粉処理・デキストリン化された化工澱粉、等を、単独または複数併用して使用する。

【0025】また、エステル化及びグラフト化は、どちらを先にしてもよく、グラフト化後エステル化、エステル化後グラフト化等任意であり、さらには、市販のエステル化澱粉またはビニルエステルグラフト化澱粉を、それぞれ、ビニルエステルを試薬としてグラフト化またはエステル化しても良い。また、グラフト化は、カップリング法であっても良い。

【0026】さらに、エステル化・グラフト化を水の存在下で、ビニルエステルを、エステル化・グラフト化試薬として澱粉と反応させて行うことも可能である。例えば、水分散液中でグラフト化後、脱水・洗浄・乾燥工程を経ずに、そのまま連続的にエステル化を行うこともできる（実施例6参照）。

【0027】(2) エステル化試薬としてのビニルエステルとしては、エステル基炭素数2～18（好ましくは炭素数2～7）のものを、単独または複数併用して使用する。エステル基炭素数が18を超えるとき、試薬有効率は高くなるが、反応効率が低下する。また、エステル基炭素数2～7の範囲では、反応効率の面で高レベルを維持できて（70%以上）望ましい。

【0028】具体的には、下記のもの例示でき（括弧内はエステル基炭素数の数）、それらの内、特に、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルが、高い反応効率の観点から望ましい。

【0029】①酢酸ビニル（C2）、プロピオン酸ビニル（C3）、ブタン酸ビニル（C4）、カブロン酸ビニル（C6）、カプリル酸ビニル（C8）、ラウリン酸ビニル（C12）、パルミチン酸ビニル（C16）、ステアリン酸ビニル（C18）等の飽和；または、アクリル酸ビニル（C3）、クロトン酸ビニル（C4）、イソクロトン酸ビニル（C4）、オレイン酸ビニル（C18）等の不飽和の脂肪族カルボン酸ビニルエステル、②安息香酸ビニル、p-メチル安息香酸ビニル等の芳香族カルボン酸のビニルエステル）を使用可能である。

【0030】(3) 非水有機溶媒の一方の態様は、ビニルエステルを有機溶媒として使用する場合である。

【0031】この場合は、精製工程における特別な溶媒回収工程は不要となる。なお、従来のビニルエステルを使用したエステル化反応において、このような反応形式は採用されていない。

【0032】また、この態様の場合、低分子量化の防止効果及びビニルエステルの反応効率が向上して望ましい一方、ビニルエステルが液状（加熱熔融したものを含む。）のものに限られるとともに、若干の反応不均一性を有する。

【0033】これに使用できるビニルエステルとしては、前項記載のビニルエステルを挙げることができる。

【0034】(4) 非水有機溶媒の他方の態様は、反応試薬であるビニルエステルを非水有機溶媒として使用できない、または、使用しない場合である。

【0035】ビニルエステルの種類にとらわれず、反応溶液濃度・反応速度の調整が容易である利点を有し、ビニルエステルを有機溶媒として使用する場合に比して、反応均一性が高い反面、ビニルエステルと溶媒との分離回収を必要とする。

【0036】この場合の非水有機溶媒としては、①ビニルエステルをジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ビリジンの微粉溶解性の極性溶媒、又は、②酢酸エチル・アセトン等の微粉非溶解性であって、また、ビニルエステル・生成エステル化微粉溶解性(但しビニルエステルと非反応性)の極性溶媒を、単独または複数併用して使用することができる。

【0037】特に、DMSO、DMF、ビリジン等の微粉溶解性の非水有機溶媒が、反応効率、反応の均一性の観点から望ましい。

【0038】(5) エステル化触媒としては、下記例示の⑦周期表中第5周期までに属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩もしくは炭酸塩、⑧有機物層間転移触媒、及び、⑨アミノ化合物、の各群のいずれから選択して使用する。これらの内で、⑨が反応効率及び触媒コストの観点から望ましい。

【0039】⑩苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；酢酸ソーダ、プロピオン酸ソーダ、Pトルエンサルホン酸ソーダなどのアルカリ金属有機酸塩；水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、Pトルエンサルホン酸バリウム等のアルカリ土類金属有機酸塩；燐酸ソーダ、燐酸カルシウム、重亜硫酸ソーダ、重硫酸ソーダ、硫酸カリ等の硫酸塩、アルミン酸ソーダ、亜鉛酸カリ、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛等の両性金属の酸性塩や水酸化物、炭酸ソーダ、重硫酸カリウム等の炭酸塩。

【0040】⑪ジメチルアミノビリジン、ジエチルアミノ酢酸等のアミノ化合物。

【0041】⑫N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムクロリド、N-トリエチルアンモニウムクロリド等の第4級アンモニウム化合物。

【0042】(6) 上記各種触媒は、製造に際して、予め微粉に含浸させておくことが、ビニルエステルを媒体とする反応や微粉を溶解させない非水媒体中で反応を行う場合に、反応効率が向上して望ましい。

【0043】微粉に触媒を含浸させる前処理の方法としては、原料微粉に触媒を含む水溶液や溶媒に漬ける方法、溶媒を含む水溶液や溶媒と微粉をニーダー等の混練装置を使用して混ぜる方法、触媒を含む水溶液は、溶媒と微粉をドラムドライヤー等の微粉のアルファ化装置

でアルファ化する方法、触媒を含む水溶液や溶媒と微粉をパッチクッカー又は連続クッカーで稀化含浸させる方法等、各種の含浸方法が採用可能である。

【0044】(7) エステル化における反応温度条件は、特に規定されないが、通常、30〜200℃、反応効率の見地から望ましくは、60〜150℃とする。

【0045】従来の酸無水物を使用する反応において、は、微粉の低分子量化(加水分解)を防ぐ目的で、40℃以下の温度条件が採用されていたが、ビニルエステルを使用する場合は、酸の副成がないため、それらより高温で反応を行なうことができ、反応効率を増大できる。

【0046】エステル化試薬として使用するビニルエステルの使用量に関しては、原料微粉1モルに対し、1〜20倍モルとし、より好ましくは、3〜7倍モルとする。

【0047】またエステル化触媒の使用量は、通常、対微粉無水物当たり1〜30％とする。

【0048】<B-2>グラフト化：

(1) グラフト化試薬としてのビニルエステルは、上記のエステル化試薬に使用したものを使用できるが、それらに加えて、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル類も使用可能である。

【0049】グラフト化は、前記エステル化の前工程または後工程のいずれで行ってもよく、さらには、市販の適宜置換度のエステル微粉をグラフト化しても良い。

【0050】(2) ラジカル重合法としては、特に限定されず、①グラフト化試薬としてのビニルエステルモノマーを溶媒として行う塊状重合、②前記エステル化に使用する非水有機溶媒中で行う溶液重合、③水中で行う懸濁重合、等任意である。

【0051】ここで、反応条件は、汎用の微粉グラフト化時の条件に準ずる。

【0052】例えば、塊状重合の場合、重合モノマー中に微粉を加え、ホモジナイザー等で均一化した後、昇温し開始剤を添加して重合させる。

【0053】溶液重合の場合、微粉をDMSO中に加え、85℃で稀化させた後、重合モノマーを加えて昇温し、開始剤を添加して重合させる。

【0054】懸濁重合の場合、微粉と所定量の水でスラリーを作り、これに重合モノマーと乳化剤を加えて、ホモジナイザーで乳化した後、昇温し開始剤を添加して重合させる。

【0055】(3) ラジカル重合開始剤としては、特に限定されないが、過硫酸アルカリ、ジアンチ過酸化物、ジアシル過酸化物、アゾ化合物等のラジカル発生剤を使用できる。具体的には、塊状重合の場合、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等を、溶液重合の場合、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸アンモニウム等を、懸濁重合の場合、硝酸剤ニセリウムアンモニウム、クメンヒドロロキシオキシド、

過酸化セチル等をそれぞれ例示できる。これらの内で、特に、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、硝酸第二セリウムアンモニウムが望ましい。その添加量は、通常、対重合モノマーで0.1~20.0%とする。

【0056】なお、ラジカル重合開始剤と共に、助触媒として、周期表中第5周期までに属する金属の水酸化物及び/又は硫酸塩もしくは炭酸塩を使用することが望ましい。その添加量は、通常、対重合モノマーで0.1~20.0%とする。

C. 本発明の生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物は、ベースポリマーの全部または一部が、上記エステル化ビニルエステルグラフト重合酸粉で構成され、副資材として生分解性可塑剤及び/またはフィラーが配合されてなることを基本的構成とする。ここで、ベースポリマー中のエステル化ビニルエステルグラフト重合酸粉の比率は、5~100wt%、望ましくは、25~100wt%とする。可塑剤の配合量は、通常、0~60phr、望ましくは30phr以下とする。また、フィラー配合量は、通常、0~200phr、望ましくは0~150phrとする。

【0057】(1) ベースポリマーとしてエステル化ビニルエステルグラフト重合酸粉に混合するポリマーとしては、エステル及び/又はエーテル系酸誘導体、及び、生分解性ポリエステル、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、及びポリビニルエステル、群から1種または2種以上を選択して使用することが望ましい。さらに、ポリアミド系、ポリカーボネート、ポリウレタン等の縮合重合物、ポリビニルエステル以外のビニルモノマー、ポリオレフィン、ポリアルキレンオキシド、及び、生分解性ポリアルキレンオキシド、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、エチレンメチルアクリレート共重合体、ABS樹脂、ステレンアクリロニトリル共重合体等も使用可能である。

【0058】具体的には、生分解性ポリエステル：ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリアジペート、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレートバレエート等。

【0059】セルロース誘導体：酢酸セルロース、ヒドロキシセルロース、カルボキシアルキルセルロース等。

【0060】ポリビニルエステル：ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルカルバゾール、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、等。

【0061】ポリオレフィン：ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリプロピレン、等。

【0062】ビニルポリマー：ポリビニルエステルを除く）：塩化ビニル、ポリスチレン。

【0063】ポリアルキレンオキシド：ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、等。

【0064】(2) 生分解性可塑剤としては、フタル酸エ

ステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪族エステル誘導体、リン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれから1種または2種以上が選択して使用することが望ましい。

【0065】具体的には、

フタル酸エステル：ジメチル、ジエチル、ジブチル、ジオクチル等のフタル酸エステル、エチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート等

10 脂肪族二塩基酸エステル：オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アジピン酸ブチル、アジピン酸nヘキシル等

芳香族カルボン酸エステル：トリメリット酸トリオクチル、ジエチレングリコールベンゾエート、オキシ安息香酸オクチル等

脂肪族エステル誘導体：スクロースオクタセテート、ジエチレングリコールジベンゾエートエキシ酸エステル：アセチルリシンノール酸メチル、アセチルグエン酸トリエチル、トリアセチン、トリプロピオン、ジアセチルグリセリン、グリセリンモノステアレート等

20 脂肪酸エステル：脂肪酸トリブチル、脂肪酸トリフェニル等
エポキシ可塑剤：エポキシ化大豆油、エポキシ化ヒマシ油、アルキルエポキシステアレート等

高分子系可塑剤：各種液状ゴム、テルペン類、リニアポリエステル等

(3) フィラーとしては、天然系無機質フィラーまたは天然系有機質フィラーから1種または2種以上が選択して使用する。

【0066】具体的には、

30 無機質フィラー：タルク、酸化チタン、クレー、チョーク、ライムストーン、炭酸カルシウム、マイカ、ガラス、ケイソウ土、ウォールアストナイト、各種のシリカ塩、マグネシウム塩、マンガン塩、ガラス繊維、各種セラミック粉末等。

【0067】有機質フィラー：セルロース繊維や粉（誘導体含む）、木粉、パルプ、ピーカンファイバー、綿粉、穀物外皮粉、コットンリナー、木材繊維、バラス等

D. 用途：上記本発明のエステル化ビニルエステルグラフト重合酸粉及び熱可塑性樹脂組成物の用途としては、下記の如く幅広い展開が可能である。

【0068】(1) エクストルダ、キャスト、ロール、インフレーション等によるフィルム化、シート化する。

【0069】(2) 紙、シート、フィルム、不織布等の加工に使用して、ラミネート製品、塗工製品を得る。

【0070】(3) 紙の製造工程のいずれかの段階で添加して機能性を紙、紙加工製品に付与する。

【0071】(4) 不織布の製造工程のいずれかの段階で添加して機能性を不織布、不織布加工製品に付与する。

50 【0072】(5) 水中にエマルジョン化して使用する。

11

(6) 射出、押出し、ブロー、トランスファー、圧縮成形等により中実ないし発泡体成形品を得る。

【0073】

【発明の作用、効果】本発明のエステル化、グラフト化澱粉及びその合成方法並びに合成樹脂組成物は、後述の実施例で支持される如く、成形品等に形成した場合において、可塑性の無配合または少量配合で成形品に実用化レベルの常燃性（乾燥強度）（特に耐衝撃性及び柔軟性）を容易に得ることができ、しかも、成形品に実用化レベルの水環境下物性も容易に得られる。

【0074】そして、上記効果に加えて（一部重複するが）

1) 成形品等の応力伸びが10%以上のものが容易に得られる。

【0075】2) 同じく水蒸気透過性が、格段に改良された。

【0076】3) 熱可塑性樹脂組成物において、フィルム化させる為の、即ち、樹脂弾性率と可塑性との比較において、可塑性が大幅に減少された。

【0077】4) 同じく可塑性の保持能力が格段に向上した。

【0078】5) 安価な鉱物質フィラー（例：タルク、炭酸カルシウム等）を50wt%まで、良好な成形性を維持しながら混合できるようになった。

【0079】6) 射出成形品の曲げ弾性を下げ、可撓性を与えることが出来た。と言う、新しい効果も見いだされた。しかも、生分解性は尚も確保されている。

【0080】これらの効果は、澱粉のアルコール性水酸基を介して導入したアシル基（エステル）とグラフトポリビニルエステルとの存在が相乗して、分子量の増大とともに、適度な結晶性、内部可塑性効果、極性分布、さらには、ほとんどの澱粉アルコール性水酸基の封鎖等に起因すると推定される。

【0081】

【実施例】以下に、本発明の効果を確認するために、比較例と共にを行った実施例について説明をするが、本発明はそれらの実施例により、何等制約を受けるものではない。なお、以下の説明で配合単位を示す「部」は、とくに断らない限り重量単位を意味する。

*

	実 施 例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
グラフト部重量%	12.2	15.4	24.4	19.7	4.9	17.0	—	18.0
ホモポリマー重量%	8.5	6.1	18.0	38.5	15.5	35.9	—	28.7
アセチル化部(DS)	1.63	1.91	1.34	0.87	1.56	0.94	2.2	—

【0090】B-1. 試験例：

【試験例1】実施例3（アセチル化酢酸ビニルグラフト化澱粉）、比較例1（高置換エステル化澱粉）、比較例2（酢酸ビニルグラフト化澱粉）の各生成物（澱粉誘導

12

* 【0082】A-1. エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製（合成）：

【実施例1】図1に示す処方により、グラフト化をプロピオン酸ビニルモノマーを用いて溶液重合により行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

【0083】【実施例2〜4】図2に示す処方により、グラフト化を酢酸ビニルモノマーを用いて懸濁重合により行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

10 【0084】【実施例5】図3に示す処方により、グラフト化を酢酸ビニルモノマーを用いて塊状重合により行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

【0085】【実施例6】図4に示す処方により、グラフト化・エステル化を酢酸ビニルモノマーを用いて水の存在下で行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

【比較例1】図5に示す処方により、プロピオン酸ビニルモノマーを用いてエステル化澱粉を調製した。

20 【0086】【比較例2】図6に示す処方により、酢酸ビニルモノマーを用いて懸濁重合でグラフト化澱粉を調製した。

【0087】A-2. 上記各実施例、比較例で調製した生成物（澱粉誘導体）について、下記各項目の物性試験を行った。その結果を表1に示す。

【0088】(1) グラフト化重量率：澱粉の水酸基にエーテル結合により付加したポリ酢酸ビニルの全体に対する重量率

30 (2) ホモポリマー重量率：グラフト重合時に、競争反応より合成されるポリ酢酸ビニルホモポリマーの全体に対する重量率

(3) 置換度：澱粉中のグルコースユニットに存在する全ての2, 3, 6位の反応性水酸基のうち、ただだけがエステル結合に変わったを示す割合。置換度3が全て変わった状態（100%）。

【0089】

【表1】

体）100部に対し、可塑性（エチルフタリルエチルグリコレート；以下「EPEG」と略す）を、ほぼ同じレベルの引張り弾性率を示すように、それぞれ表示部数配合して各樹脂組成物を調製した。

50

【0091】該各樹脂組成物を、130℃でエクストルージョン後、射出成形してJIS標準のダンベル(1号形小型試験片)、曲げ試験片、円盤を調製した。

【0092】これらの試験片を使い、下記項目を物性試験を下記方法に従って行った。

(1) 引張弾性率、引張強度、破断時伸び、応力伸び…JIS K7113

(2) 寸法変化(収縮率)…1号形小型試験片を40℃、75%湿度に96時間保存後の寸法変化を保存前の寸法に対して比率で表した。

【0093】(3) 吸湿度…1号形小型試験片を23℃、75%湿度に96時間保存後の重量増加を保存前の重量*

*に対して比率で表した。

【0094】(4) 吸水性…上記1号形小型試験片を20℃で冷水中に24時間浸漬した後の重量増加を保存前の重量に対して比率で表した。(表面水分は除く)

それらの試験結果を、表2に示すが、実施例3は、比較例1、2に比して、同じレベルの引張弾性率を得るために、可塑剤の量が少なくて済むと共に、引張強度、靱性等においても優れ、さらには、耐水性、吸水性等の水分環境下物性も格段に向上していることが分かる。さらに、成形品の後収縮も実施例3は小さいことが分かる。

【0095】

【表2】

	実施例3	比較例1	比較例2
可塑剤(部)	20	50	30
引張り弾性率 : 条件A	535.1	631.5	731.1
条件B	462.0	448.6	640.7
条件C	455.0	398.0	550.0
最大引張り強度 : 条件A	156.5	123.7	123.5
(Kg/cm ²) 条件B	115.8	83.0	101.7
条件C	109.1	48.5	62.0
破断時伸び(%) : 条件A	64.0	30.4	9.3
条件B	61.3	39.2	11.5
条件C	60.5	25.1	12.1
応力伸び(%) : 条件A	21.0	3.0	5.0
条件B	20.0	4.0	5.0
条件C	20.0	4.0	4.5
収縮率(%) : 条件D	0.05	36.9	11.5
吸湿度(%) : 条件B	1.9	3.6	8.7
吸水性(%)	2.0	5.8	12.5

注) 条件A : 50%・23℃・72時間調湿直後

条件B : 75%・23℃・96時間保存後

条件C : 85%・40℃・96時間保存後

条件D : 75%・40℃・96時間保存後

【0096】[試験例2] 実施例2(アセチル化酢酸ビニルグラフト化澱粉)、比較例1、及び比較例2の各生成物100部に対し、可塑剤(EPG)を表3に示す各部数配合してフィルムの伸び率が略同レベルとなるように、各樹脂組成物を調製した。

【0097】該各樹脂組成物を、130℃でエクストルージョンして、厚さ30μmのフィルムを作成する。

【0098】このフィルムを坪量125g/m²の両晒クラフト紙にヒートシールラミネートを行ってラミネートを行ってラミネート紙を調製する。

【0099】該ラミネート紙を用いて、下記項目を物性試験を下記方法に従って行った。

(1) 水蒸気透過性…JIS Z0208

(2) 耐水性…コブ法(60分接触)、JIS P8140

(3) 耐折強度…JIS P8114(この、耐折強度はフィルムの可塑剤保持力の尺度となる。)

それらの試験結果を表3に示すが、実施例2は、比較例1、2に比して、耐水蒸気透過性、耐水性等の水分環境下物性も格段に向上していることが分かる。さらに、可塑剤保持性も実施例2は、比較例1、2のいずれに比しても格段に高いことが分かる。

【0100】

【表3】

	実施例2	比較例1	比較例2
可塑剤 (部)	30	50	30
水蒸気透過性 (g/24h・m ²)	250	960	680
耐水性 (g/m ²)	4.5	4.9	10.5
耐折強度 (回) : 条件A	1000<	78	201
条件B	1000<	34	126

注) 条件A : 50%・23℃・72時間調湿直後

条件B : 75%・23℃・96時間保存後

【0101】[試験例3] 実施例1 (プロピオン化プロピオン酸ビニルグラフト澱粉)、比較例1及び比較例2の各生成物に100部に対して、可塑剤 (トリアセチン) 及びフィラー (タルク) を表4に示す各部数配合して各樹脂組成物を調製した。

【0102】該各樹脂組成物を、射出成形によりJIS標準曲げ試験片 (JIS K7203) を調製し、各試験片について曲げ強度と曲げ弾性率を測定した。

【0103】成形条件: 温度 = 165℃、射出圧 = 1次元*20

	実施例1	比較例1	比較例2
可塑剤 (トリアセチン)	10	10	10
曲げ強度	タルク: 30 365.6 タルク: 50 501.5	536.8 成形不能	498.5 成形不能
曲げ弾性率	タルク: 30 20338 タルク: 50 54322	59417 —	55789 —

【0105】[試験例4] 実施例4 (アセチル化酢酸ビニルグラフト澱粉)、比較例1のそれぞれ1gを20gの頁岩土壌に混ぜ、最大容水量60%となるように水を加え、炭酸ガス発生量測定装置を使って、25℃で、分解により発生する炭酸ガスを測定して生分解性の試験を行った。

【0106】それらの試験結果を表5に示すが、実施例1は、比較例1と同様、生分解性が維持されていることが分かる。

【0107】

【表5】

発生量積算 (ml)	実施例1	比較例1
4時間後	3.8	4.4
12時間後	12.4	14.7
24時間後	17.8	22.4

【0108】[試験例5] 実施例4 (アセチル化酢酸ビニルグラフト澱粉) 及び比較例1の各生成物について、ガラス転移点を「島津熱流率差走査熱量計DSC-50」で、下記条件により分析した。

* (65%) 2次 (35%) 3次 (30%)、射出成形機 = 日精樹脂工業製PS-40

それらの試験結果を表4に示すが、実施例1は、比較例1、2に比して、無機質フィラーを多量に配合でき、かつ、等量フィラー配合においては、曲げ弾性率が小さく、剛さの低い成形品が得易いことが分かる。

【0104】

【表4】

【0109】条件…サンプル量: 8.600mg、セル: アルミニウム、

ガス種類/流量: 窒素/50.00ml/min

加熱速度: 10℃/min、ホルド温度: 220℃

それらの試験結果を表8に示すが、実施例1は、比較例1ではガラス転移点が177.86~184.31℃にのみ有るのに対してガラス転移温度が低温側にも存在し、可塑剤なしでも成形可能であることが分かる。

【0110】

【表6】

	実施例4	比較例1
オンセット: 1	11.99℃	
2	39.38	
3	99.92	
4	164.47	177.86℃
エンドセット: 1	18.66	
2	43.58	
3	137.64	
4	172.48	184.31

【0111】オンセット: 開始温度

エンドセット: 転移終了温度

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

【図2】実施例2～4のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

【図3】実施例5のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

*

*【図4】実施例6のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

【図5】比較例1のエステル化澱粉の調製処方を示す流れ図

【図6】比較例2のグラフト化澱粉の調製処方を示す流れ図

【図1】

*実施例1
グラフト化

← 澱粉（ハイアミロース）	100 g
← DMSO（溶媒）	640 g
← 炭酸（pH調整）	
← 過硫酸カリウム	0.27 g
← プロピオン酸ビニルモノマー	61.7 g
← 70℃で2時間反応	
中 和	

← アンモニア水（pH=9.0-9.5）

エステル化

← 炭酸水素ナトリウム（触媒）	5.0 g
← プロピオン酸ビニルモノマー	185.3 g
← 80℃で2時間反応	

洗浄・回収・乾燥

【図2】

*実施例2～4
グラフト化

	実施例2	実施例3	実施例4
← 澱粉（ハイアミロース）	100 g	100 g	100 g
← ラウリル硫酸ナトリウム（分散剤）	0.5 g	2.0 g	4.0 g
← 水溜水	300 g	300 g	300 g
← 酢酸ビニルモノマー	26.6 g	106.3 g	212.6 g
← 酢酸第二セリウムアンモニウム（触媒）	5.1 g	5.1 g	5.1 g
← 50℃で1時間反応			
← 脱水・洗浄・乾燥			

エステル化

← グラフト澱粉	63.7 g	86.8 g	119.6 g
← DMSO（溶媒）	350 g	350 g	350 g
← 炭酸水素ナトリウム	2.5 g	2.5 g	2.5 g
← 酢酸ビニルモノマー	79.7 g	79.7 g	79.7 g

脱水・洗浄・乾燥

【図5】

*比較例1ノエステル化

← コーンスターチ	100 g
← 炭酸ナトリウム	25 g
← 酢酸ビニルモノマー	1082.8 g
← 85℃で4時間反応	

脱水・洗浄・乾燥

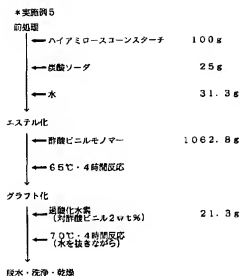
【図6】

*比較例2ノグラフト化

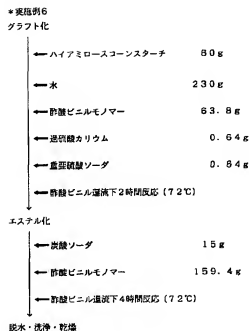
← ハイアミロースコーンスターチ	100 g
← ラウリル硫酸ソーダ	2 g
← 水溜水	350 g
← 酢酸ビニルモノマー	167 g
← 酢酸第二セリウムアンモニウム	5.1 g
← 50℃で1時間反応	

脱水・洗浄・乾燥

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 川松 哲也
愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーン
スターチ株式会社開発研究所内

(72)発明者 田中 浩
愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーン
スターチ株式会社開発研究所内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成11年(1999)4月6日

【公開番号】特開平8-239402
 【公開日】平成8年(1996)9月17日
 【年通号数】公開特許公報8-2395
 【出願番号】特願平7-44487
 【国際特許分類第6版】

C08 31/02
 【F1】
 C08 31/02

【手続補正書】
 【提出日】平成9年9月4日
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】請求項3
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【請求項3】 請求項1または2に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を合成する方法であつて、
 前記エステル化を、ビニルエステルをエステル化試薬とし、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させて行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【手続補正2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】請求項12
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【請求項12】 請求項8～11のいずれかにおいて、ラジカル重合開始剤が、過硫酸アルカリ、ジアシル過酸化物、ジアルキル過酸化物、アゾ化合物、セリウム系開始剤、過酸化水素のいずれから1種または2種以上選択されることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【手続補正3】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】請求項16
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【請求項16】 請求項8～13のいずれかにおいて、前記グラフト化時のラジカル重合の競争反応で発生するホモポリビニルエステルの生成物中の組成が45wt%以下であることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【手続補正4】
 【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項19

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項19】 請求項17または18において、前記生分解性可塑剤として、フタル酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪族エステル誘導体、リン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれから1種または2種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項20

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項20】 請求項17～19のいずれかにおいて、前記フィラーとして、天然系無機質フィラー、天然系有機質フィラー、及び合成系フィラーのいずれから1種または2種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】ここで Starch:澱粉分子残基
 R_1 :炭素数1～17(望ましくは1～7)のアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか
 R_2 :水素またはアルキル基
 R_3 : $OCOR_4$ 、 $COOR_4$
 R_4 :炭素数1～17(望ましくは1～7)のアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか
 なお、 R_1 、 R_4 におけるアルキル基としては、メチル・エチル・プロピル・ブチル・オクチル・ドデシル・ステアシル等を、アルケニル基としては、アクリル・ヘキセニル・オクチニル等を、アリール基としては、ベンジ

ル・p-ニトリル・キシリル等を、それぞれ具体的に挙げるができる。これらの内、メチル・エチル・プロピル・等のアルキル基がとくに好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】 さらに、エステル化・グラフト化を水の存在下で、ビニルエステルを、エステル化・グラフト化試薬として酸粉と反応させて行うことも可能である。例えば、水分散媒中でグラフト化後、脱水・洗浄・乾燥工程を経ずに、そのまま連続的にエステル化を行うこともできる（実施例6参照）。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】（5）エステル化触媒としては、下記例示の①周期表中第5周期までに属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩もしくは炭酸塩、②有機物層間転移触媒、及び、③アミノ化合物、の各群のいずれかから選択して使用する。これらの内、①が反応効率及び触媒コストの観点から望ましい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】 ①苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；酢酸ソーダ、プロピオン酸ソーダ、p-ニトールエンソルホン酸ソーダなどのアルカリ金属有機酸塩；水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、p-ニトールエンソルホン酸バリウム等のアルカリ土類金属有機酸塩；燐酸ソーダ、燐酸カルシウム、重亜硫酸ソーダ、重硫酸ソーダ、硫酸カリ等の鉍酸塩；アルミン酸ソーダ、亜鉛酸カリ、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛等の両性金属の酸性塩や水酸化物；炭酸ソーダ、重炭酸カリウム等の炭酸塩。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】（1）ベースポリマーとしてエステル化ビニルエステルグラフト重合酸粉に混合するポリマーとしては、エステル及び／又はエーテル系酸粉誘導体、及び、生分解性ポリエステル、セルロース誘導体、ポリビ

ニルアルコール、及びポリビニルエステルの群から1種または2種以上を選択して使用することが望ましい。さらに、ポリアミド系、ポリカーボネート、ポリウレタン等の縮重合物、ポリビニルエステル以外のビニルモノマー、ポリオレフィン、ポリアルキレンオキシド、及び、生分解性ポリアルキレンオキシド、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、エチレンメチルアクリレート共重合体、ABS樹脂、スチレンアクリロニトリル共重合体等も使用可能である。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正内容】

【0064】（2）生分解性可塑剤としては、フタル酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪酸エステル誘導体、リン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれかから1種または2種以上を選択して使用することが望ましい。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】 具体的には、フタル酸エステル；ジメチル、ジエチル、ジブチル、ジオクチル等のフタル酸エステル、エチルフタルエチルグリコレート、エチルフタルブチルグリコレート等；脂肪族二塩基酸エステル；オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アジピン酸ブチル、アジピン酸nヘキシル等；芳香族カルボン酸エステル；トリメリット酸トリオクチル、ジエチレングリコールベンゾエート、オキシ安息香酸オクチル等；脂肪酸エステル誘導体；スクロースオクタアセテート、ジエチレングリコールベンゾエートエキシ酸エステル、アセチルシノール酸メチル、アセチルクエン酸トリエチル、トリアセチン、トリプロピオン酸、ジアセチルグリセリン、グリセリンモノステアレート等；燐酸エステル；燐酸トリブチル、燐酸トリフェニル等；エポキシ可塑剤；エポキシ化大豆油、エポキシ化ヒマジン油、アルキルエポキシステアレート等；高分子系可塑剤；各種液状ゴム、テルペン類、リニアポリエステル等

（3）フィラーとしては、天然系無機質フィラーまたは天然系有機質フィラーから1種または2種以上を選択して使用する。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0072

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0072】 (5) 水中にエマルジョン化、ディスパー
ーション化して使用する。

(6) 射出、押出し、ブロー、トランスファー、圧縮成形等により中実ないし発泡体成形品を得る。

【手続補正14】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0088

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0088】 (1) グラフト部重量%：澱粉の水酸基にエーテル結合により付加したポリ酢酸ビニルの全体に対する重量%

(2) ホモポリマー重量%：グラフト重合時に、競争反応により合成されるポリ酢酸ビニルホモポリマーの全体に対する重量%

(3) 置換度：澱粉中のグルコースユニットに存在する全ての2, 3, 6位の反応性水酸基のうち、どれだけがエステル結合に変わったかを示す割合。置換度3が全て変わった状態(100%)。

- (19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)
- (12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)
- (11) 【公開番号】 特開平 8 - 2 3 9 4 0 2
- (43) 【公開日】 平成 8 年 (1 9 9 6) 9 月 1 7 日
- (54) 【発明の名称】 エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉
- (51) 【国際特許分類第 6 版】
C08B 31/02
[F I]
C08B 31/02
【審査請求】 未請求
【請求項の数】 2 0
【出願形態】 O L
【全頁数】 1 1
- (21) 【出願番号】 特願平 7 - 4 4 4 8 7
- (22) 【出願日】 平成 7 年 (1 9 9 5) 3 月 3 日
- (71) 【出願人】
【識別番号】 3 9 1 0 2 6 2 1 0
【氏名又は名称】 日本コーンスターチ株式会社
【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区丸の内 2 丁目 2 0 番 1 9 号
- (72) 【発明者】
【氏名】 田中 秀行
【住所又は居所】 愛知県碧南市玉津浦町 1 番地 日本コーンスターチ株式会社開発研究所内
- (72) 【発明者】
- (19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
- (12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
- (11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 239402
- (43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) September 17 day
- (54) [Title of Invention] ESTERIFICATION VINYL ESTER GRAFT POLYMERIZATION STARCH
- (51) [International Patent Classification 6th Edition]
C08B 31/02
[FI]
C08B 31/02
[Request for Examination] Examination not requested
[Number of Claims] 20
[Form of Application] OL
[Number of Pages in Document] 11
- (21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7 - 44487
- (22) [Application Date] 1995 (1995) March 3 days
- (71) [Applicant]
[Applicant Code] 391026210
[Name] JAPAN CORN STARCH KK
[Address] Aichi Prefecture Nagoya City Naka-ku Marunouchi 2-20-19
- (72) [Inventor]
[Name] Tanaka Hideyuki
[Address] Inside of Aichi Prefecture Hekinan city Tanetsu inlet town 1 Japan corn starch KK developmental research laboratory
- (72) [Inventor]

【氏名】 打江 勇

【住所又は居所】 愛知県碧南市玉津浦町 1 番地 日本コーンスターチ株式会社開発研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 奥村 康仁

【住所又は居所】 愛知県碧南市玉津浦町 1 番地 日本コーンスターチ株式会社開発研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 川松 哲也

【住所又は居所】 愛知県碧南市玉津浦町 1 番地 日本コーンスターチ株式会社開発研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 田中 浩

【住所又は居所】 愛知県碧南市玉津浦町 1 番地 日本コーンスターチ株式会社開発研究所内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】 成形品等に形成した場合において、可塑剤の無配合または少量配合で成形品に所要の柔軟性及び実用化レベルの靱性を容易に得ることができ、しかも、成形品に実用化レベルの水分関連物性がもとの容易に得られる澱粉誘導体を提供すること。

【構成】 エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている澱粉。エステル化の対応酸として、炭素数 2 ～ 18 の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の 1 種または 2 種以上から選択する。ポリビニルエステルの対応酸として、炭素数 2 ～ 18 の飽和・不飽和脂肪酸、芳香族カルボン酸の 1 種または 2 種以上から選択する。

【特許請求の範囲】

[Name] Hitting river Isamu

[Address] Inside of Aichi Prefecture Hekinan city Tamatsu inlet town 1 Japan corn starch KK developmental research laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Okumura Yasuhito

[Address] Inside of Aichi Prefecture Hekinan city Tamatsu inlet town 1 Japan corn starch KK developmental research laboratory

(72) [Inventor]

[Name] River pine Tetsuya

[Address] Inside of Aichi Prefecture Hekinan city Tamatsu inlet town 1 Japan corn starch KK developmental research laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Tanaka Hiroshi

[Address] Inside of Aichi Prefecture Hekinan city Tamatsu inlet town 1 Japan corn starch KK developmental research laboratory

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] When it formed in molded article etc, putting, with non-compounding or tracecombination of plasticizer be able to acquire necessary flexibility and the toughness of practice level easily in molded article, furthermore, the water-RELATED property of practice level must offer starch derivative which thing easily is acquired to molded article.

[Constitution] With esterification, starch which grafting of poly vinyl ester has done. As corresponding acid of esterification, carbon number 2 to 18 saturation * unsaturated aliphatic acid, it selects from one, two or more kinds of aromatic carboxylic acid. As corresponding acid of poly vinyl ester, carbon number 2 to 18 saturation * unsaturated aliphatic acid, it selects from one, two or more kinds of aromatic carboxylic acid.

[Claim(s)]

【請求項1】 エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、

前記エステル化の対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択され、

前記ポリビニルエステルの対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸の1種または2種以上から選択されている、

ことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉。

【請求項2】 請求項1において、前記エステル化の置換度（DS）が0.1～2.8であり、前記ポリビニルエステルのグラフト化率が50wt%以下であることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉。

【請求項3】 請求項1または2に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を合成する方法であって、

前記エステル化を、ビニルエステルをエステル化試薬とし、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させて行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項4】 請求項3において、前記ビニルエステルが液状（加熱熔融したものを含む。）のとき、前記非水有機溶媒として該ビニルエステルを使用することを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項5】 請求項3において、前記非水有機溶媒が、

①澱粉溶解性の有機溶媒、及び／又は

②澱粉非溶解性であって、ビニルエステル・澱粉エステル溶解性（相溶性）の有機溶媒、

であることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項6】 請求項3～5のいずれかにおいて、前記エステル化触媒が、

①周期表中第5周期までに属する金属の水酸化物及び／又は硫酸塩もしくは炭酸塩、②ジメチルアミノピリジン等の

③

[Claim 1] With esterification, with starch which grafting of poly vinyl ester has done,

Corresponding acid of aforementioned esterification, carbon number 2 to 18saturation * unsaturated aliphatic acid, is selected from one, two or more kinds of aromatic carboxylic acid,

Corresponding acid of aforementioned poly vinyl ester, carbon number 2 to 18saturation * unsaturated aliphatic acid, is selected from one, two or more kinds of aromatic carboxylic acid,

Esterification vinyl ester graft polymerization starch which densely is made feature.

[Claim 2] In Claim 1, degree of substitution (DS) of aforementioned esterification being 0.1 to 2.8, the grafting ratio of aforementioned poly vinyl ester is 50 wt% or less and esterification vinyl ester graft polymerization starch which densely is made feature.

[Claim 3] With method which synthesizes esterification vinyl ester graft polymerization starch which is stated in the Claim 1 or 2,

Designating vinyl ester as esterification reagent, using esterification catalyst in nonaqueous organic solvent and reacting with starch it does, aforementioned esterification, densely it makes feature, the synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch.

[Claim 4] In Claim 3, when aforementioned vinyl ester is liquid (Those which heating and melting are done are included.), said vinyl ester is used as aforementioned nonaqueous organic solvent synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which densely is made feature.

[Claim 5] In Claim 3, aforementioned nonaqueous organic solvent,

Organic solvent of circle-1. starch solubility, and/or

With circle-2. starch insolubility, organic solvent of vinyl ester * starch ester solubility (compatibility),

Synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which so is and densely makes feature.

[Claim 6] In any of Claim 3 to 5, aforementioned esterification catalyst,

Transfer catalyst between hydroxide and/or mineral acid salt or carbonate and circle-2. dimethylamino pyridine or other

有機物層間転移触媒、及び、③第4級アンモニウム塩等のアミノ化合物、の各群のいずれからか選択されることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項7】 請求項3～6のいずれかにおいて、前記エステル化触媒を、原料澱粉に予め含浸させておくことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項8】 請求項1または2に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法において、

前記グラフト化を、ビニルエステルをグラフト化試薬とし、ラジカル重合法により行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項9】 請求項3～8において、前記グラフト化を、前記エステル化の前工程または後工程として行うとともに、ビニルエステルをグラフト化試薬としてラジカル重合法により行うこと、を特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項10】 請求項1または2に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を合成する方法であって、

前記エステル化・グラフト化を水の存在下で、ビニルエステルを、エステル化・グラフト化試薬として澱粉と反応させて行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項11】 請求項8～10のいずれかにおいて、ラジカル重合開始剤と共に、助触媒として、周期表中第5周期までに属する金属の水酸化物及び／又は硫酸塩もしくは炭酸塩を使用することを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項12】 請求項8～11のいずれかにおいて、ラジカル重合開始剤が、過硫酸アルカリ、ジアシル過酸化物、ジアルキル過酸化物、アゾ化合物、セリウム系開始剤、過酸化水素のいずれからか一種または2種以上選択されることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項13】 請求項8～9・11～12のいずれかにおいて、前記ラジカル重合法を前記ビニルエステルモノマーを溶媒として塊状重合により行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法

organic layer of metal which belongs to Group 5 in circle-1. Periodic Table, and circle-3. quaternary ammonium salt or other amino compound, they and others of each group it is selected synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which densely is made feature.

[Claim 7] In any of Claim 3 to 6, synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which impregnates the aforementioned esterification catalyst, beforehand in starting material starch and densely makes feature.

[Claim 8] In synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which is stated in Claim 1 or 2,

Synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which to designate vinyl ester as grafting reagent, does the aforementioned grafting, with radical polymerization method and densely makes feature.

[Claim 9] As it does, in Claim 3 to 8, aforementioned grafting, as preprocessing or the postprocessing of aforementioned esterification with vinyl ester as grafting reagent it does with radical polymerization method, synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which is made feature.

[Claim 10] With method which synthesizes esterification vinyl ester graft polymerization starch which is stated in the Claim 1 or 2,

Under existing of water, reacting with starch with vinyl ester, as esterification * grafting reagent, it does, aforementioned esterification * grafting densely it makes feature, a synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch.

[Claim 11] In any of Claim 8 to 10, with radical polymerization on initiator, as cocatalyst, hydroxide and/or mineral acid salt or the carbonate of metal which belongs to Group 5 in Periodic Table are used synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which densely is made feature.

[Claim 12] In any of Claim 8 to 11, radical polymerization initiator is selected, alkali persulfate, the diacyl peroxide, dialkyl peroxide, azo compound and cerium initiator, any and others of hydrogen peroxide one, two or more kinds synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which densely is made feature.

[Claim 13] In any of Claim 8 to 9 * 11 to 12, synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which does the aforementioned radical polymerization method with bulk polymerization with aforementioned vinyl ester monomer

法。

【請求項14】 請求項8～9・11～12のいずれかにおいて、前記ラジカル重合法を、前記エステル化に使用する非水有機溶媒中で、溶液重合により行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項15】 請求項8～9・11～12のいずれかにおいて、ラジカル重合法を水中で、懸濁重合により行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項16】 請求項8～13のいずれかにおいて、前記グラフト化時のラジカル重合の競争反応で発生するホモポリマーの生成物の組成が4.5wt%以下であることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項17】 生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物において、

ベースポリマーの全部または一部が、請求項1または2に記載のエステル化グラフト化澱粉で構成され、副資材として生分解性可塑剤及び／またはフィラーが配合されてなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項18】 請求項17において、前記ベースポリマーとしてエステル化グラフト化澱粉に混合されるポリマーが、エステル及び／又はエーテル系澱粉誘導体、及び、それぞれ生分解性ポリエステル、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテルの群から1種または2種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項19】 請求項17または18において、前記生分解性可塑剤として、フタル酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪族エステル誘導体、リン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれから1種または2種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項20】 請求項17～19のいずれかにおいて、前記フィラーとして、天然系無機質フィラー、天然系有機質フィラー、及び合成系フィラーのいずれから1種または2種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

as the solvent and densely makes feature.

[Claim 14] In any of Claim 8 to 9 * 11 to 12, synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which in nonaqueous organic solvent which uses aforementioned radical polymerization method, for aforementioned esterification, it does with solution polymerization and densely makes feature.

[Claim 15] In any of Claim 8 to 9 * 11 to 12, synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which at underwater, does radical polymerization method with suspension polymerization and densely makes feature.

[Claim 16] In any of Claim 8 to 13, composition in product of homo poly vinyl ester which occurs with competing reaction of radical polymerization at time of aforementioned grafting makes 4.5 wt% or less, synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which is and densely makes feature.

[Claim 17] In thermoplastic resin composition which possesses biodegradability,

Thermoplastic resin composition where all or part of base polymer, is formed with esterification grafting starch which is stated in Claim 1 or 2, biodegradability plasticizer and/or filler being combined as secondary material, becomes and densely makes feature.

[Claim 18] Polymer which is mixed to esterification grafting starch in Claim 17, as the aforementioned base polymer, ester and/or ether starch derivative, and respective biodegradable polyester, the one, two or more kinds is selected from group of cellulose derivative, poly vinyl alcohol and the poly vinyl ester thermoplastic resin composition which densely is made feature.

[Claim 19] In Claim 17 or 18, as aforementioned biodegradability plasticizer, any and others of the phthalic acid ester, aromatic carboxylic acid ester, aliphatic dibasic acid ester, fatty acid ester derivative, phosphate ester, polyester plasticizer, the epoxy plasticizer, and polymer plasticizer one, two or more kinds is selected thermoplastic resin composition which densely is made feature.

[Claim 20] In any of Claim 17 to 19, as aforementioned filler, any and others of natural inorganic filler, natural organic filler, and synthetic type filler one, two or more kinds is selected thermoplastic resin composition which densely is made feature.

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉及びその合成方法、該エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を用いた生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

【０００２】

【従来の技術】 近年環境問題が討議される中で、各種の生分解性プラスチック（熱可塑性樹脂組成物）の開発が盛んである。

【０００３】 その中で、高度エステル化澱粉やビニルグラフト化澱粉等の澱粉誘導体を使用する生分解性プラスチックに関する提案も種々なされている。

【０００４】 なお、本発明の発明性に直接的な影響を与えるものではないが、公知文献として下記のようなものが存在する。

【０００５】 エステル化澱粉の例としては、USP 5367067、PCT/US 92/02003等があり、他方、グラフト化澱粉の例としては、特開平5-125101号、及び "A New Bio-degradable Plastic Made from Starch Graft Poly(methyl Acrylate) Copolymer" (Journal of Applied Polymer Science, Vol. 22, 459-465, 1978) 等がある。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、本発明者らが知る限りにおいては、澱粉誘導体を使用する生分解性プラスチックが実用化され市販された例を見聞しない。

【０００７】 その理由は、高度エステル化澱粉やビニルグラフト化澱粉を使用した成形品等（成形品・フィルム・シート・発泡体を言う。）について、本発明者らが、物性試験を行った結果によれば、下記の如くであると推定される。

【０００８】 ①成形品等に形成した場合において、脆く実用化レベルの靱性を得難い。実用化レベルの靱性を得ようとしたり、また軟質成形品を得ようとすると多量に可塑剤を配合する必要がある（可塑剤の多量配合は強度低下・物性の経時劣化等の問題を引き起こす）。

②

【Description of the Invention】

【0001】

【Field of Industrial Application】 This invention novel esterification vinyl ester graft polymerization starch and its synthetic method, regards thermoplastic resin composition which possesses the biodegradability which uses said esterification vinyl ester graft polymerization starch.

【0002】

【Prior Art】 While recently environmental problem is debated, development of various biodegradable plastic (thermoplastic resin composition) is active.

【0003】 Among those, also proposition regarding high-level esterified starch and the biodegradable plastic which uses vinyl grafting starch or other starch derivative is done various.

【0004】 Furthermore, it is not something which produces direct effect on invention characteristic of this invention. As description below thing exists as public knowledge literature.

【0005】 As example of esterified starch, there is a United States Patent 5367067. PCT / U.S. Patent 92/02003, etc Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 125101 number, there is a "A New Bio-degradable Plastic Made from starch Graft Poly(methyl Acrylate) Copolymer" (Journal of Applied Polymer (0032-3861, POLMAG) Science, Vol. 22, 459-465, 1978) etc as example of other and the grafting starch.

【0006】

【Problems to be Solved by the Invention】 But, if these inventor s knows, example where biodegradable plastic which uses the starch derivative in, is utilized and is marketed is not experienced.

【0007】 Reason concerning (It is molded article * film * sheet * foam) such as high-level esterified starch and molded article which uses vinyl grafting starch, these inventors, according to result of doing property test, as though it is a description below, is presumed that is.

【0008】 When it formed in circle-1. molded article etc, putting, toughness of practice level it is rare easily. When, in addition it tries it will try to obtain toughness of the practice level to obtain flexibly molded item it is necessary to combine plasticizer to the large amount (large amount combination of plasticizer causes deterioration over time or other problem of strength decrease * property).

【0009】②成形品等は、水分の影響を受け易く、即ち、感水性が高く、耐水性・耐湿性・撥水性・耐水蒸気透過性等の水環境下物性において実用化レベルのものを得難い。

【0010】本発明は、上記にかんがみて、成形品等に形成した場合において、可塑剤の無配合または少量配合で成形品に所要の柔軟性及び実用化レベルの靱性を容易に得ることができ、しかも、成形品に実用化レベルの水分型導電性のものが容易に得られる導電誘導体及びその合成方法並びに熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、澱粉系生分解樹脂の研究開発に鋭意努力をした結果、下記構成のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉及びその合成方法並びに熱可塑性樹脂組成物に想到した。

【0012】(1) 請求項1～2に係るエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉は、エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、前記エステル化の対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択され、前記ポリビニルエステルの対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸、芳香族カルボン酸の1種または2種以上から選択されている、構成を全部または要部とすることを特徴とする。

【0013】(2) 請求項3～14に係るエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法は、①エステル化を、ビニルエステルをエステル化試薬とし、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用し澱粉と反応させて行うこと、及び／又は②グラフト化を、ビニルエステルをグラフト化試薬とし、ラジカル重合法により行うこと、を構成の全部または要部とすることを特徴とする。

【0014】(3) 請求項15～20に係る熱可塑性樹脂組成物は、ベースポリマーの全部または一部が、請求項1または2に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉で構成され、副資材として生分解性可塑剤及び／またはフィラーが配合されていることを構成の全部または要部とすることを特徴とする。

[0009] circle-2. molded article etc is easy to receive influence of water, namely, the impression aqueous is high, those of practice level is rare in property under water resistance * moisture resistance * water repellency * water vapor permeation resistance or other water environment.

[0010] As for this invention, Considering on description above, when it formed in molded article etc, putting, with non-compounding or trace combination of plasticizer be able to acquire necessary flexibility and toughness of practice level easily in the molded article, furthermore, it offers starch derivative and its synthetic method and thermoplastic resin composition where those of water-RELATED property of practice level are acquired easily in molded article densely it makes object.

[0011]

[Means to Solve the Problems] As for these inventors, in order to solve above-mentioned problem, as the result of doing diligent effort in research and development of starch-based biodegradation resin, it thought to the esterification vinyl ester graft polymerization starch and its synthetic method and thermoplastic resin composition of below-mentioned constitution.

[0012] (1) As for esterification vinyl ester graft polymerization starch which relates to Claim 1 to 2, with esterification, with the starch which grafting of poly vinyl ester has done, corresponding acid of aforementioned esterification, carbon number 2 to 18 saturation * unsaturated aliphatic acid, is selected from one, two or more kinds of aromatic carboxylic acid, corresponding acid of the aforementioned poly vinyl ester, carbon number 2 to 18 saturation * unsaturated aliphatic acid, is selected from the one, two or more kinds of aromatic carboxylic acid, constitution is designated as all or the principal part, densely it makes feature.

[0013] (2) Synthetic method of esterification vinyl ester graft polymerization starch which relates to Claim 3 to 14, circle-1. esterification, designating vinyl ester as esterification reagent, using esterification catalyst in nonaqueous organic solvent and reacting with starch it does, and/or circle-2. grafting, it designates vinyl ester as the grafting reagent, is done with radical polymerization method, it makes all or principal part of constitution, densely it makes feature.

[0014] (3) As for thermoplastic resin composition which relates to Claim 15 to 20, all or part of base polymer is formed with esterification vinyl ester graft polymerization starch which is stated in Claim 1 or 2, biodegradability plasticizer and/or filler being combined as secondary material, becomes, densely it makes all or the principal part of constitution, densely it makes

[0015]

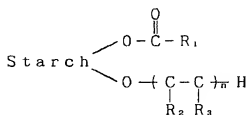
[手段の詳細な説明]

A. 本発明のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉は、基本的には、エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、エステル化の対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択され、ポリビニルエステルの対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸、芳香族カルボン酸の1種または2種以上から選択されている構成である。

[0016] 即ち、エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉は、下記構造式で示されるものである。

[0017]

[化1]



[0018] ここで Starch: 澱粉分子残基

R₁: 炭素数1～17 (望ましくは1～7) のアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか

R₂: 水素またはアルキル基

R₃: OCO R₄、COO R₄

R₄: 炭素数1～17 (望ましくは1～7) のアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか

なお、R₁、R₄におけるアルキル基としては、メチル・エチル・プロピル・ブチル・オクチル・ドデシル・ステアシル等を、アルケニル基としては、アクリル・ヘキセニル・オクチニル等のアルケニル基等を、アリール基としてはベンジル・pトルイル・キシリル等を、それぞれ具体的に挙げることができる。これらの内で、メチル・エチル・プロピル等のアルキル基がとくに好ましい。

[0019] (1) 通常、エステル化の置換度(DS)は

feature.

[0015]

<detailed description of means>

As for esterification vinyl ester graft polymerization starch of A. this invention, in basic, with esterification, with the starch which grafting of poly vinyl ester has done, corresponding acid of esterification, carbon number 2 to 18 saturation * unsaturated aliphatic acid, is selected from one, two or more kindsof aromatic carboxylic acid, corresponding acid of poly vinyl ester, carbon number 2 to 18 saturation * unsaturated aliphatic acid, is constitution which is selected from one, two or more kindsof aromatic carboxylic acid.

[0016] Namely, esterification vinyl ester graft polymerization starch is something which is shown with below-mentioned structural formula.

[0017]

[Chemical Formula 1]

[0018] Here starch: starch molecule residue

R₁: Alkyl group of carbon number 1 to 17 (It is desirable 1 to 7), any of alkenyl group and aryl group

R₂: Hydrogen or alkyl group

R₃: OCO R₄ and COO R₄

R₄: Alkyl group of carbon number 1 to 17 (It is desirable 1 to 7), any of alkenyl group and aryl group

Furthermore, benzyl * P tolyl * xylyl etc, each one can be listed concretely with the acrylic * hexenyl * octenyl or other alkenyl group, etc, as aryl group with methyl * ethyl * propyl * butyl * octyl * dodecyl * stearyl etc, as alkenyl group as alkyl groupin R₁ and R₄. Among these, methyl * ethyl * propyl or other alkyl group especially is desirable.

[0019] (1) Usually, degree of substitution (DS) of esterification

○. 1 ~ 2. 8 (望ましくは○. 5 ~ 2. 5) であり、ポリビニルエステルグラフト化率が 50 wt% 以下 (望ましくは 5 ~ 45 wt%) とする。

【0020】ここで、エステル置換度が、○. 1未満では吸湿性・成形性等の物性に改善効果が薄く、2. 8を超えるると生分解性の速さが遅くなる。

【0021】グラフト化率が 50 wt% を超えると生分解性の速さが遅くなる。

【0022】B. 上記エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法は、特に限定されないが、下記方法で合成することが望ましい。

【0023】即ち、当該好適な方法は、①エステル化を、ビニルエステルをエステル化試薬とし、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させて行うこと、及び/又は②グラフト化を、ビニルエステルをグラフト化試薬とし、ラジカル重合法により行うこと、を構成の全部または要部とするものである。

【0024】エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の原料澱粉としては、①コーンスターチ、ハイアミロースコーンスターチ、小麦澱粉等の地上茎末変性澱粉、②馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉等の地下茎末変性澱粉、及び、③それらの澱粉の低度エステル化・エーテル化・酸化・酸処理化・デキストリン化された化工澱粉、等を、単独または複数併用して使用する。

【0025】また、エステル化及びグラフト化は、どちらを先にしてもよく、グラフト化後エステル化、エステル化後グラフト化等任意であり、さらには、市販のエステル化澱粉またはビニルエステルグラフト化澱粉を、それぞれ、ビニルエステルを試薬としてグラフト化またはエステル化しても良い。また、グラフト化は、カップリング法であっても良い。

【0026】さらに、エステル化・グラフト化を水の存在下で、ビニルエステルを、エステル化・グラフト化試薬として澱粉と反応させて行うことも可能である。例えば、水分散液中でグラフト化後、脱水・洗浄・乾燥工程を経ずに、そのまま連続的にエステル化を行うこともできる (実施例 6 参照)。

【0027】(2) エステル化試薬としてのビニルエステルとしては、エステル炭素数 2 ~ 18 (好ましくは炭素数 2 ~ 7) のものを、単独または複数併用して使用する。エステル炭素数が 18 を超えると、試薬有効率は

does with 0.1 to 2.8 (It is desirable 0.5 to 2.5), the grafting ratio of poly vinyl ester 50 wt% or less (It is desirable 5 to 45 wt%) with.

[0020] Here, ester degree of substitution, under 0.1 improves net effect becomes thin, when it exceeds 2.8, biodegradable speed slow in moisture absorption * moldability or other property.

[0021] When grafting ratio exceeds 50 wt%, biodegradable speed becomes slow.

[0022] Synthetic method of B. above-mentioned esterification vinyl ester graft polymerization starch is not limited especially. It synthesizes with below-mentioned method densely it is desirable.

[0023] Namely, this said preferred method, circle-1. esterification, designating vinyl ester as esterification reagent, using esterification catalyst in nonaqueous organic solvent and reacting with starch it does, the and/or. circle-2. grafting, vinyl ester is designated as grafting reagent, is done with radical polymerization method, it is something which is made all or principal part of constitution.

[0024] As starting material starch of esterification vinyl ester graft polymerization starch, to low degree esterification * etherification * oxidation * acid treatment conversion * dextrin of those starch of circle-1. corn starch, high amylose corn starch, wheat starch or other above ground stem unmodified starch, circle-2. potato starch, tapioca starch or other underground stem unmodified starch, the and circle-3. processed starch which is converted, such as, the one or a plurality jointly using, you use.

[0025] In addition, esterification and grafting may do whichever first, with option such as esterification after grafting and grafting after esterification, furthermore, commercial esterified starch or vinyl ester grafting starch, respectively, with vinyl ester as the reagent grafting or esterification doing are good. In addition, grafting is good even with coupling method.

[0026] Furthermore, under existing of water, reacting with starch with the vinyl ester, as esterification * grafting reagent, esterification * grafting also it is possible to do. After grafting, without passing by dehydration * washing * drying process in for example water dispersion, it is possible also that way to do esterification in continuous, (Working Example 6 reference).

[0027] (2) one or a plurality jointly using those of ester group carbon number 2 to 18 (preferably carbon number 2 to 7), as vinyl ester as esterification reagent, you use. When ester group carbon number exceeds 18, reagent effectiveness becomes high,

高くなるが、反応効率が低下する。また、エステル基炭素数 2 ～ 7 の範囲では、反応効率の面で高レベルを維持できて (70 % 以上) 望ましい。

[0028] 具体的には、下記のものを例示でき (括弧内はエステル基炭素数の数)、それらの内で、特に、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルが、高い反応効率の観点から望ましい。

[0029] ①酢酸ビニル (C2)、プロピオン酸ビニル (C3)、ブタン酸ビニル (C4)、カプロン酸ビニル (C6)、カプリル酸ビニル (C8)、ラウリン酸ビニル (C12)、パルミチン酸ビニル (C16)、ステアリン酸ビニル (C18) 等の飽和; または、アクリル酸ビニル (C3)、クロトン酸ビニル (C4)、イソクロトン酸ビニル (C4)、オレイン酸ビニル (C18) 等の不飽和の脂肪族カルボン酸ビニルエステル、

②安息香酸ビニル、P-メチル安息香酸ビニル等の芳香族カルボン酸のビニルエステル) を使用可能である。

[0030] (3) 非水有機溶媒の一方の態様は、ビニルエステルを有機溶媒として使用する場合である。

[0031] この場合は、精製工程における特別な溶媒回収工程は不要となる。なお、従来のビニルエステルを使用したエステル化反応において、このような反応形式は採用されていない。

[0032] また、この態様の場合、低分子量化の防止効果及びビニルエステルの反応効率が向上して望ましい一方、ビニルエステルが液状 (加熱熔融したものを含む。) のものに限られるとともに、若干の反応不均一性を有する。

[0033] これに使用できるビニルエステルとしては、前項記載のビニルエステルを挙げることができる。

[0034] (4) 非水有機溶媒の他方の態様は、反応試薬であるビニルエステルを非水有機溶媒として使用できない、または、使用しない場合である。

[0035] ビニルエステルの種類にとらわれず、反応溶液濃度・反応速度の調整が容易である利点を有し、ビニルエステルを有機溶媒として使用する場合に比して、反応均一性が高い反面、ビニルエステルと溶媒との分離回収を必要とする。

[0036] この場合の非水有機溶媒としては、①ビニルエステルをジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ピリジン等の炭酸塩溶解性の極性溶媒、又は、②酢酸エチル・アセトン等の炭酸非溶解

but the reaction efficiency decreases. In addition, in ester group carbon number 2 to 7 range, being able to maintain high level in the aspect of reaction efficiency, (70 % or higher) it is desirable.

[0028] Concretely, below-mentioned ones can be illustrated and (Inside parenthesis number of ester group carbon number), among those, especially, vinyl acetate and vinyl propionate, are desirable from the viewpoint of high reaction efficiency.

[0029] circle-1. vinyl acetate (C2), vinyl propionate (C3), butanoic acid vinyl (C4), vinyl caproate (C6), vinyl caprylate (C8), vinyl laurate (C12), vinyl palmitate (C16) and vinyl stearate (C18) or other saturation; or, aliphatic carboxylic acid vinyl ester of vinyl acrylate (C3), vinyl crotonate (C4), isocrotonic acid vinyl (C4) and oleic acid vinyl (C18) or other unsaturated,

Vinyl ester of circle-2. vinyl benzoate and P-methyl vinyl benzoate or other aromatic carboxylic acid) it is a usable.

[0030] (3) Embodiment of one side of nonaqueous organic solvent is when vinyl ester you use as the organic solvent.

[0031] In this case, special solvent recovery step in purification step becomes unnecessary. Furthermore, this kind of reaction system is not adopted in esterification reaction which uses conventional vinyl ester.

[0032] In addition, in case of this embodiment, preventing effect of molecular weight reduction and the reaction efficiency of vinyl ester improving, although it is desirable as vinyl ester is limited to those of liquid (Those which heating and melting are done are included.), it possesses somewhat reaction inhomogeneity.

[0033] Vinyl ester which is stated in front section as vinyl ester which can be used for this, can be listed.

[0034] (4) Embodiment of other of nonaqueous organic solvent cannot use vinyl ester which is a reactant, as nonaqueous organic solvent when or, you do not use, is.

[0035] Not to be restricted by types of vinyl ester, it possesses benefit whose adjustment of reaction solution concentration * reaction rate is easy, when vinyl ester you use as the organic solvent, while comparing, reaction uniformity is high, it needs separation and recovery of vinyl ester and solvent.

[0036] As nonaqueous organic solvent in this case, circle-1. vinyl ester polar solvent of dimethyl sulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF) and pyridine or other starch solubility, with or circle-2. ethyl acetate * acetone or other

性であって、また、ビニルエステル・生成エステル化澱粉溶解性（但しビニルエステルと非反応性）の極性溶媒を、単独または複数併用して使用することができる。

【0037】特に、DMSO、DMF、ピリジン等の澱粉溶解性の非水有機溶媒が、反応効率、反応の均一性の観点から望ましい。

【0038】(5) エステル化触媒としては、下記例示の①周期表中第5周期までに属する金属の水酸化物及び／又は炭酸塩もしくは炭酸塩、②有機物層間転移触媒、及び、③アミノ化合物、の各群のいずれからか選択して使用する。これらの中で、①が反応効率及び触媒コストの観点から望ましい。

【0039】①苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；酢酸ソーダ、プロピオン酸ソーダ、Pトルエンスルホン酸ソーダなどのアルカリ金属有機酸塩；水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、Pトルエンスルホン酸バリウム等のアルカリ土類金属有機酸塩；燐酸ソーダ、燐酸カルシウム、重亜硫酸ソーダ、重炭酸ソーダ、硫酸カリ等の硫酸塩、アルミン酸ソーダ、亜鉛酸カリ、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛等の両性金属の酸性塩や水酸化物、炭酸ソーダ、重炭酸カリウム等の炭酸塩。

【0040】②ジメチルアミノピリジン、ジエチルアミノ酢酸等のアミノ化合物。

【0041】③N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムクロリド、N-テトラエチルアンモニウムクロリド等の第4級アンモニウム化合物。

【0042】(6) 上記各種触媒は、製造に際して、予め澱粉に含浸させておくことが、ビニルエステルを媒体とする反応や澱粉を溶解させない非水媒体中で反応を行う場合に、反応効率が向上して望ましい。

【0043】澱粉に触媒を含浸させる前処理の方法としては、原料澱粉に触媒を含む水溶液や溶媒に漬ける方法、溶媒を含む水溶液や溶媒と澱粉をニーダー等の混練装置を使用して混ぜる方法、触媒を含む水溶液は、溶媒と澱粉をドラムドライヤー等の澱粉のアルファ化装置でアルファ化する方法、触媒を含む水溶液や溶媒と澱粉をパッチクッカー又は連続クッカーで糊化含浸させる方法等、各種の含浸方法が採用可能である。

starch insolubility, in addition, one or a plurality jointly using polar solvent of vinyl ester * produced ester conversion starch solubility (However vinyl ester unreactive), you can use.

[0037] Especially, nonaqueous organic solvent of DMSO, DMF and pyridine or other starch solubility, desirable from viewpoint of uniformity of reaction efficiency and reaction.

[0038] (5) As esterification catalyst, transfer catalyst between hydroxide and/or mineral acid salt or carbonate and circle-2, organic layer of metal which to Group 5 in circle-1. Periodic Table of below-mentioned illustration belongs, and circle-3, amino compound, any and others of each group selecting, you use. Among these, circle-1, is desirable from viewpoint of reaction efficiency and the catalyst cost.

[0039] circle-1, caustic soda, caustic potash and lithium hydroxide or other alkali metal hydroxide; sodium acetate, propanoic acid soda and P toluene sodium sulfonate or other alkali metal organic acid salt; barium hydroxide, calcium hydroxide or other alkaline earth metal hydroxide, calcium acetate, calcium propionate and P toluene sulfonic acid barium or other alkaline earth metal organic acid salt; acid salt and hydroxide, sodium carbonate and potassium bicarbonate or other carbonate of sodium phosphate, calcium phosphate, sodium bisulfite, sodium bicarbonate, potassium sulfate or other mineral acid salt, sodium aluminate, zinc acid potassium, aluminum hydroxide and zinc hydroxide or other amphoteric metal.

[0040] circle-2, dimethylamino pyridine and diethyl aminoacetic acid or other amino compound.

[0041] circle-3, N-trimethyl-N-propyl ammonium chloride, N-tetraethyl ammonium chloride or other quaternary ammonium compound.

[0042] (6) It impregnates above-mentioned various catalyst, be beforehand in the starch at time of production, when it is dense, it reacts in the nonaqueous medium which does not melt reaction and starch which designate the vinyl ester as medium, reaction efficiency improving, it is desirable.

[0043] As method of preprocessing which impregnates catalyst in starch, the starting material starch method of soaking in aqueous solution and solvent which include catalyst. Method using kneader or other kneading equipment, of mixing aqueous solution and solvent and the starch which include solvent. As for aqueous solution which includes catalyst, solvent and starch with alpha conversion equipment of drum dryer or other starch to alpha method of converting. various impregnation method such as aqueous solution and solvent and starch conversion to paste is impregnated method which include catalyst are adoptable with the batch cooker or continual

[0044] (7) エステル化における反応温度条件は、特に規定されないが、通常、30～200℃、反応効率の見地から望ましくは、60～150℃とする。

[0045] 従来の酸無水物を使用する反応においては、澱粉の低分子量化（加水分解）を防ぐ目的で、40℃以下の温度条件が採用されていたが、ビニルエステルを使用する場合は、酸の副成がないため、それらより高温で反応を行わすことができ、反応効率を増大できる。

[0046] エステル化試薬として使用するビニルエステルの使用量に関しては、原料澱粉1モルに対し、1～20倍モルとし、より好ましくは、3～7倍モルとする。

[0047] またエステル化触媒の使用量は、通常、対澱粉無水物当たり1～30%とする。

[0048] <B-2>グラフト化：

(1) グラフト化試薬としてのビニルエステルは、上記のエステル化試薬に使用したものを使用できるが、それらに加えて、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルも使用可能である。

[0049] グラフト化は、前記エステル化の前工程または後工程のいずれで行ってもよく、さらには、市販の適宜置換度のエステル澱粉をグラフト化しても良い。

[0050] (2) ラジカル重合法としては、特に限定されず、①グラフト化試薬としてのビニルエステルモノマーを溶媒として行う塊状重合、②前記エステル化に使用する非水有機溶媒中で行う溶液重合、③水中で行う懸濁重合、等任意である。

[0051] ここで、反応条件は、汎用の澱粉グラフト化時の条件に準ずる。

[0052] 例えば、塊状重合の場合、重合モノマー中に澱粉を加え、ホモジナイザー等で均一化した後、昇温し開始剤を添加して重合させる。

[0053] 溶液重合の場合、澱粉をDMSO中に加え、85℃で糊化させた後、重合モノマーを加えて昇温し、開始剤を添加して重合させる。

cooker.

[0044] (7) Reaction temperature condition in esterification is not stipulated especially. usually, it is desirable from viewpoint of 30 to 200 °C and the reaction efficiency, makes 60 to 150 °C.

[0045] With object which prevents molecular weight reduction (hydrolysis) of starch at time of reacting which uses conventional acid anhydride, temperature condition of 40 °C or below was adopted, but case vinyl ester is used, because there is not a secondary forming of the acid, reaction line which it does at temperature which is higher than those it is possible densely, can increase reaction efficiency.

[0046] It makes 1 to 20 times mole, vis-a-vis starting material starch 1 mole in regard to usage of the vinyl ester which you use as esterification reagent, makes more preferably and 3 to 7 times mole.

[0047] In addition usage of esterification catalyst, usually, per anti-starch anhydride makes 1 to 30 %.

[0048] <B-2> Grafting:

(1) Vinyl ester as grafting reagent can use those which are used for the above-mentioned esterification reagent, but also acrylic acid ester and methacrylic acid ester are usable in addition to those.

[0049] Preprocessing of aforementioned esterification or it is possible to do the grafting, with whichever of postprocessing, furthermore, grafting doing the starch of commercial as needed degree of substitution is good.

[0050] (2) As radical polymerization method, solution polymerization which is done in nonaqueous organic solvent which is used for the bulk polymerization and circle-2. aforementioned esterification which especially are not limited, do vinyl ester monomer as circle-1. grafting reagent as solvent and suspension polymerization which is done at circle-3. under water, such as it is a option.

[0051] Here, reaction condition corresponds to condition at time of common starch grafting.

[0052] In case of for example bulk polymerization, after homogenization making in polymerizing monomer with such as homogenizer including starch, temperature rise it does and it adds initiator and polymerizes.

[0053] In case of solution polymerization, in addition starch to in DMSO, temperature rise it does with 85 °C after conversion to paste, including polymerizing monomer, adds the initiator

【0054】懸濁重合の場合、澱粉と所定量の水でスラリーを作り、これに重合モノマーと乳化剤を加えて、ホモジナイザーで乳化した後、昇温し開始剤を添加して重合させる。

【0055】(3) ラジカル重合開始剤としては、特に限定されないが、過硫酸アルカリ、ジアル過酸化物、ジアルキル過酸化物、アゾ化合物等のラジカル発生剤を使用できる。具体的には、塊状重合の場合、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等を、溶液重合の場合、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸アンモニウム等を、懸濁重合の場合、硝酸第二セリウムアンモニウム、クメンヒドロペルオキシド、過酸化アセチル等をそれぞれ例示できる。これらの内で、特に、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、硝酸第二セリウムアンモニウムが望ましい。その添加量は、通常、対重合モノマーで0.1~20.0%とする。

【0056】なお、ラジカル重合開始剤と共に、助触媒として、周期表中第5周期までに属する金属の水酸化物及び/又は硫酸塩もしくは塩酸塩を使用することが望ましい。その添加量は、通常、対重合モノマーで0.1~20.0%とする。

C. 本発明の生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物は、ベースポリマーの全部または一部が、上記エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉で構成され、副資材として生分解性可塑剤及び/またはフィラーが配合されてなることを基本的構成とする。ここで、ベースポリマー中のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の比率は、5~100wt%、望ましくは、25~100wt%とする。可塑剤の配合量は、通常、0~60phr、望ましくは30phr以下とする。また、フィラー配合量は、通常、0~200phr、望ましくは0~150phrとする。

【0057】(1) ベースポリマーとしてエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉に混合するポリマーとしては、エステル及び/又はエーテル系澱粉誘導体、及び、生分解性ポリエステル、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、及びポリビニルエーテル、群から1種または2種以上を選択して使用することが望ましい。さらに、ポリアミド系、ポリカーボネート、ポリウレタン等の縮合重合体、ポリビニルエステル以外のビニルモノマー、ポリオレフィン、ポリアルキレンオキシド、及び、生分解性ポリアルキレンオキシド、エチレン酢酸ビニル重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、エチレンメチルアクリレート共重合体、ABS樹脂、ステレ

な重合する。

[0054] In case of suspension polymerization, it makes slurry with water of starch and predetermined amount, after emulsifying with homogenizer including polymerizing monomer and emulsifier, temperature rise it does in this and adds initiator and polymerizes.

[0055] (3) As radical polymerization initiator, especially it is not limited, alkali persulfate, diacyl peroxide, dialkyl peroxide and azo compound or other radical generator can be used. Concretely, in case of bulk polymerization, potassium persulfate, ammonium persulfate and hydrogen peroxide etc., in case of solution polymerization, benzoyl peroxide, azobisisobutyronitrile and ammonium persulfate etc., in case of suspension polymerization, nitric acid second cerium ammonium, cumene hydroperoxide and acetyl peroxide etc can be illustrated respectively. Among these, especially, potassium persulfate, ammonium persulfate, hydrogen peroxide and nitric acid second cerium ammonium are desirable. addition quantity, usually, makes 0.1 to 20.0 % with anti-polymerizing monomer.

[0056] Furthermore, uses hydroxide and/or mineral acid salt or carbonate of metal which belongs to the Group 5 in Periodic Table with radical polymerization initiator, as cocatalyst, densely undesirable. addition quantity, usually, makes 0.1 to 20.0 % with anti-polymerizing monomer.

As for thermoplastic resin composition which possesses biodegradability of C, this invention, all or part of the base polymer, is formed with above-mentioned esterification vinyl ester graft polymerization starch, biodegradability plasticizer and/or filler being combined as secondary material, becomes, densely it makes basic constitution. Here, as for ratio of esterification vinyl ester graft polymerization starch in base polymer, 5 to 100 wt%, desirably, it makes 25 to 100 wt%. blended amount of plasticizer, makes below 30 phr usually, the 0 to 60 phr, desirably. In addition, filler blending quantity, makes 0 to 150 phr usually, the 0 to 200 phr, desirably.

[0057] (1) Selecting one, two or more kinds from ester and/or ether starch derivative, and biodegradable polyester, the cellulose derivative, poly vinyl alcohol, and poly vinyl ester and group as polymer which is mixed to esterification vinyl ester graft polymerization starch as base polymer, uses densely it is desirable. Furthermore, polyamide, polycarbonate and polyurethane or other condensation polymerization ones, vinyl monomer other than the poly vinyl ester, polyolefin, polyalkylene oxide, and biodegradability polyalkylene oxide, ethylene vinyl acetate copolymer, the ethylene ethyl acrylate copolymer and ethylene methyl acrylate copolymer, also ABS resin and styrene acrylonitrile copolymer etc are the

ジアクリロニトリル共重合体等も使用可能である。

【0058】具体的には、

生分解性ポリエステル：ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリアジバート、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレートバレエート等。

【0059】セルロース誘導体：酢酸セルロース、ヒドロキシセルロース、カルボキシアルキルセルロース等。

【0060】ポリビニルエステル：ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルカルバゾール、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、等。

【0061】ポリオレフィン：ポリエチレン、ポリインブチレン、ポリプロピレン、等。

【0062】ビニルポリマー（ポリビニルエステルを除く）：塩化ビニル、ポリスチレン。

【0063】ポリアルキレンオキシド：ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、等。

【0064】(2) 生分解性可塑剤としては、フタル酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪族エステル誘導体、リン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれから1種または2種以上が選択して使用することが望ましい。

【0065】具体的には、

フタル酸エステル：ジメチル、ジエチル、ジブチル、ジオクチル等のフタル酸エステル、エチルフタルエチルグリコレート、エチルフタルブチルグリコレート等

脂肪族二塩基酸エステル：オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アジピン酸ブチル、アジピン酸nヘキシル等

芳香族カルボン酸エステル：トリメリット酸トリオクチル、ジエチレングリコールベンゾエート、オキシ安息香酸オクチル等

脂肪族エステル誘導体：スクロースオクタセテート、ジエチレングリコールジベンゾエートエキシル酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、アセチルウン酸トリエチル、トリアセチン、トリプロピオン、ジアセチルグリセリン、グリセリンモノステアレート等

磷酸エステル：磷酸トリブチル、磷酸トリフェニル等

ussable.

[0058] Concrete,

Biodegradable polyester: polycaprolactone, poly(lactic acid), poly adipate, polyhydroxybutyrate and polyhydroxybutyrate バレ A.jp7 etc.

[0059] Cellulose derivative: Cellulose acetate, hydroxy cellulose and carboxyalkyl cellulose etc.

[0060] Poly vinyl ester: Polyvinyl acetate, polyacrylonitrile, poly vinyl carbazole, polyacrylate ester and poly methacrylic acid ester, such as.

[0061] Polyolefin: Polyethylene, polyisobutylene and polypropylene, such as.

[0062] Vinyl polymer (poly vinyl ester you exclude): vinyl chloride, polystyrene.

[0063] Polyalkylene oxide: polyethylene oxide and polypropylene oxide, such as.

[0064] (2) As biodegradability plasticizer, any and others of phthalic acid ester, aromatic carboxylic acid ester, aliphatic dibasic acid ester, the fatty acid ester derivative, phosphate ester, polyester plasticizer, epoxy plasticizer, and polymer plasticizer one, two or more kinds selecting, uses densely is desirable.

[0065] Concrete,

Phthalic acid ester: Such as dimethyl, diethyl, dibutyl, dioctyl or other phthalic acid ester, ethyl phthalyl ethyl glycolate and ethyl phthalyl butyl glycolate

Such as aliphatic dibasic acid ester: butyl oleate, glycerin mono oleic acid ester, adipic acid butyl and adipic acid n hexyl

Such as aromatic carboxylic acid ester: trioctyl trimellitate, diethylene glycol benzoate and hydroxybenzoic acid octyl

Fatty acid ester derivative: Sucrose octaacetate and diethylene glycol dibenzoate エキシル acid ester: methyl acetyl ricinoleate, triethyl acetyl citrate, triacetin and tripropion, such as diacetyl glycerine and glycerine mono stearate

Phosphate ester: Such as phosphoric acid tributyl and triphenyl phosphate

エポキシ可塑剤：エポキシ化大豆油、エポキシ化ヒマシ油、アルキルエポキシステアレート等

高分子系可塑剤：各種液状ゴム、テルペン類、リニアポリエステル等

(3) フィラーとしては、天然系無機質フィラーまたは天然系有機質フィラーから1種または2種以上が選択して使用する。

[0066] 具体的には、

無機質フィラー：タルク、酸化チタン、クレー、チョーク、ライムストーン、炭酸カルシウム、マイカ、ガラス、ケイソウ土、ウォールアストナイト、各種のシリカ塩、マグネシウム塩、マンガン塩、ガラス繊維、各種セラミック粉末等。

[0067] 有機質フィラー：セルロース繊維や粉（誘導体含む）、木粉、バルブ、ピーカンファイバー、綿粉、穀物外皮粉、コットンリントナー、木材繊維、バカス等

D. 用途：上記本発明のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉及び熱可塑性樹脂組成物の用途としては、下記の如く幅広い展開が可能である。

[0068] (1) エクストルダ、キャスト、ロール、インフレーション等によるフィルム化、シート化する。

[0069] (2) 紙、シート、フィルム、不織布等の加工に使用して、ラミネート製品、塗工製品を得る。

[0070] (3) 紙の製造工程のいずれかの段階で添加して機能性を紙、紙加工製品に付与する。

[0071] (4) 不織布の製造工程のいずれかの段階で添加して機能性を不織布、不織布加工製品に付与する。

[0072] (5) 水中にエマルジョン化して使用する。

(6) 射出、押出し、ブロー、トランスファー、圧縮成形等により中実ないし発泡体成形品を得る。

[0073]

【発明の作用、効果】本発明のエステル化、グラフト化澱粉及びその合成方法並びに合成樹脂組成物は、後述の

Epoxy plasticizer: Such as epoxidized soybean oil, epoxidized on castor oil and alkyl epoxy stearate

Polymer plasticizer: Various liquid rubber, terpene and such as linear polyester

(3) As filler, one, two or more kinds selecting from natural inorganic filler or natural organic フィ、youuse.

[0066] Concrete,

Inorganic filler: Talc, titanium dioxide, clay, choke, lime stone, calcium carbonate, mica, glass, diatomaceous earth and wall ground jp7 ナイ jp7, various silica salt, magnesium salt, manganese salt, glass fiber and various ceramic powder etc.

[0067] Organic filler: Cellulose fiber and powder (derivative it includes.), wood flour, pulp, pecan fiber and cotton powder, such as grain epidermis powder, cotton linter, wood fiber and deposit

D. application: As esterification vinyl ester graft polymerization starch of above-mentioned this invention and application of thermoplastic resin composition, as though it is a description below, broad development is possible.

[0068] (1) It does film formation and making sheet with such as extruder, cast, roll and inflation.

[0069] (2) Using for paper, sheet, film and nonwoven fabric or other processing, you obtain the laminated product and paint product.

[0070] (3) Adding with step of any of production step of paper, it grants functionality to paper and paper fabrication product.

[0071] (4) Adding with step of any of production step of nonwoven fabric, it grants functionality to nonwoven fabric and nonwoven fabric processed product.

[0072] (5) Emulsification doing in underwater, you use.

(6) Center-filled it does to be with injection, extrusion, blowing, the transfer and compression molding etc foam molding item obtains.

[0073]

[Action and effect of invention] Esterification of this invention, grafting starch and its synthetic method and synthetic resin

実施例で支持される如く、成形品等に形成した場合において、可塑性の無配合または少量配合で成形品に実用化レベルの常態物性（乾燥強度）（特に耐衝撃性及び柔軟性）を容易に得ることができ、しかも、成形品に実用化レベルの水環境下物性も容易に得られる。

【0074】そして、上記効果に加えて（一部重複するが）

1) 成形品等の応力伸びが10%以上のものが容易に得られる。

【0075】2) 同じく水蒸気透過性が、格段に改良された。

【0076】3) 熱可塑性樹脂組成物において、フィルム化させるための、即ち、樹脂弾性率と可塑剤量との比較において、可塑剤量が大幅に減少された。

【0077】4) 同じく可塑剤の保持能力が格段に向上した。

【0078】5) 安価な鉱物質フィラー（例：タルク、炭酸カルシウム等）を50wt%まで、良好な成形性を維持しながら混合できるようになった。

【0079】6) 射出成形品の曲げ弾性を下げ、可塑性を与えることが出来た。と言う、新しい効果も見いだされた。しかも、生分解性は尚も確保されている。

【0080】これらの効果は、澱粉のアルコール性水酸基を介して導入したアシル基（エステル）とグラフトポリビニルエステルとの存在が相乗して、分子量の増大とともに、適度な結晶性、内部可塑化効果、極性分布、さらには、ほとんどの澱粉アルコール性水酸基の封鎖等に起因すると推定される。

【0081】

【実施例】以下に、本発明の効果を確認するために、比較例と共に実施例について説明をするが、本発明はそれらの実施例により、何等制約を受けるものではない。なお、以下の説明で配合単位を示す「部」は、とくに断らない限り重量単位を意味する。

【0082】A-1. エステル化ビニルエステルグラフト

composition, although it is supported with later mentioned Working Example, when it formed in molded article etc, putting with non-compounding or trace combination of the plasticizer be able to acquire ordinary state property (Drying strength) (Especially impact resistance and flexibility) of practice level easily in thermolded article, furthermore, also property under water environment of practice levels acquired easily in molded article.

[0074] And, in addition to above-mentioned effect (partial overlap it does, but)

1) molded article or other stress extension is acquired those of 10% or higher easily.

[0075] 2) water vapor permeability was improved, similarly markedly.

[0076] amount of plasticizer greatly was decreased 3) in thermoplastic resin composition, in order the film formation to do, namely, at time of comparing with resin modulus and the amount of plasticizer.

[0077] 4) retention strength of plasticizer improved similarly markedly.

[0078] 5) it reached point where while to 50 wt%, maintaining satisfactory moldability, it can mix inexpensive mineral filler (Example: talc, such as calcium carbonate).

[0079] 6) bending modulus of injection molded article is lowered, flexibility is given, it was possible densely. Also new effect where with you say, was discovered. Furthermore, furthermore as for biodegradability it is guaranteed.

[0080] These effects, through alcoholic hydroxy group of starch, existence of acyl group (ester) and graft poly vinyl ester which are introduced doing synergism, with increase of the molecular weight, suitable crystallinity, inside plasticizing effect and polarity amount fabric, furthermore, are presumed that it originates in capped chain etc of most starch alcoholic hydroxy group.

[0081]

[Working Example(s)] Below, in order to verify effect of this invention, you explain with the Comparative Example concerning Working Example which was done, but this invention is not something which receives restriction such as what with those Working Example. Furthermore, if as for "part" which shows combination unit in explanation below, there is not especially noticed the weight unit is meant.

[0082] Manufacturing A-1. esterification vinyl ester graft poly

ト重合澱粉の調製（合成）：

【実施例 1】 図 1 に示す処方により、グラフト化をプロピオン酸ビニルモノマーを用いて溶液重合により行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

【0083】 【実施例 2 ～ 4】 図 2 に示す処方により、グラフト化を酢酸ビニルモノマーを用いて懸濁重合により行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

【0084】 【実施例 5】 図 3 に示す処方により、グラフト化を酢酸ビニルモノマーを用いて機状重合により行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

【0085】 【実施例 6】 図 4 に示す処方により、グラフト化・エステル化を酢酸ビニルモノマーを用いて水の存在下で行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

【比較例 1】 図 5 に示す処方により、プロピオン酸ビニルモノマーを用いてエステル化澱粉を調製した。

【0086】 【比較例 2】 図 6 に示す処方により、酢酸ビニルモノマーを用いて懸濁重合でグラフト化澱粉を調製した。

【0087】 A-2. 上記各実施例、比較例で調製した生成物（澱粉誘導体）について、下記各項目の物性試験を行った。その結果を表 1 に示す。

【0088】 (1) グラフト化重量率：澱粉の水酸基にエーテル結合により付加したポリ酢酸ビニルの全体に対する重量率

(2) ホモポリマー重量率：グラフト重合時に、競争反応より合成されるポリ酢酸ビニルホモポリマーの全体に対する重量率

(3) 置換度：澱粉中のグルコースユニットに存在する全ての 2, 3, 6 位の反応性水酸基のうち、どれだけがエーテル結合に変わったを示す割合。置換度 3 が全て変わった状態（100%）。

【0089】

merization starch (synthesis);

[Working Example 1] With formulation which is shown in Figure 1, grafting making use of the vinyl propionate monomer esterification vinyl ester graft polymerization starch was manufactured with solution polymerization doing.

[0083] [Working Example 2 to 4] With formulation which is shown in Figure 2, grafting making use of the vinyl acetate monomer esterification vinyl ester graft polymerization starch was manufactured with suspension polymerization doing.

[0084] [Working Example 5] With formulation which is shown in Figure 3, grafting making use of the vinyl acetate monomer esterification vinyl ester graft polymerization starch was manufactured with bulk polymerization doing.

[0085] [Working Example 6] With formulation which is shown in Figure 4, doing grafting * esterification under existing of water making use of vinyl acetate monomer, it manufactured the esterification vinyl ester graft polymerization starch.

[Comparative Example 1] Esterified starch was manufactured with formulation which is shown in Figure 5, making use of vinyl propionate monomer.

[0086] [Comparative Example 2] Grafting starch was manufactured with suspension polymerization with formulation which is shown in Figure 6, making use of vinyl acetate monomer.

[0087] Property test of below-mentioned each item was done A-2 above-mentioned each Working Example, concerning product (starch derivative) which is manufactured with Comparative Example. Result is shown in Table 1.

[0088] (1) Grafting weight ratio : It confronts entirety of poly vinyl acetate which is added to hydroxy group of the starch with ether bond weight ratio

(2) Homopolymer weight ratio : It confronts entirety of poly vinyl acetate homopolymer which is synthesized at time of graft polymerization, from competing reaction weight ratio

(3) Degree of substitution : Among reactivity hydroxy group of all 2, 3, 6 position which exists in glucose unit in starch, just which changed to ester bond ratio which is shown. degree of substitution 3 all state (100 %) which changes.

[0089]

【表 1】

	実 施 例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
グラフト部 重量%	12.2	15.4	24.4	19.7	4.9	17.0	—	18.0
ホモポリマー 重量%	8.5	6.1	18.0	38.5	15.5	35.9	—	28.7
アセチル化部 (DS)	1.63	1.91	1.34	0.87	1.66	0.94	2.2	—

【Table 1】

【0090】B-1. 試験例:

【試験例 1】実施例 3 (アセチル化酢酸ビニルグラフト化澱粉)、比較例 1 (高置換エステル化澱粉)、比較例 2 (酢酸ビニルグラフト化澱粉) の各生成物 (澱粉誘導体) 100 部に対し、可塑剤 (エチルフタルエチルグリコレート: 以下「EPEG」と略す) を、ほぼ同じレベルの引張り弾性率を示すように、それぞれ表示部数配合して各樹脂組成物を調製した。

[0090] B-1. Test Example:

[Test Example 1] Working Example 3 (acetylation vinyl acetate grafting starch) and Comparative Example 1 (High substituted ester conversion starch), vis-a-vis each product (starch derivative) 100 parts of Comparative Example 2 (vinyl acetate grafting starch), as the plasticizer (Below ethyl phthalyl ethyl glycolate: "EPEG" with you abbreviate.), almost shown tensile modulus of same level, quantity of respective display combining, it manufactured each resin composition.

【0091】該各樹脂組成物を、130℃でエクストルージョン後、射出成形して JIS 標準のダンベル (1 号形小型試験片)、曲げ試験片、円盤を調製した。

[0091] After extrusion, injection molding doing said each resin composition, with 130 °C, the dumbbell of JIS standard (1 number shape miniature test piece), it manufactured flexural test piece and disk.

【0092】これらの試験片を使い、下記項目を物性試験を下記方法に従って行った。

[0092] These test piece were used, below-mentioned item was done following the property test to below-mentioned method.

(1) 引張弾性率、引張強度、破断伸び、応力伸び… JIS K7113

(1) Tensile modulus, tensile strength, elongation at break and stress it extends... JIS K7113

(2) 寸法変化 (収縮率) … 1 号形小型試験片を 40℃、75%湿度に 96 時間保存後の寸法変化を保存前の寸法に対して比率で表した。

(2) Dimensional deformation (shrinkage ratio)... 1 number shape miniature test piece in 40 °C and 75 % humidity dimensional deformation after 96 hours retaining was displayed with ratio vis-a-vis dimension before retaining.

【0093】(3) 吸湿性… 1 号形小型試験片を 23℃、75%湿度に 96 時間保存後の重量増加を保存前の重量に対して比率で表した。

[0093] (3) Moisture absorption... 1 number shape miniature test piece in 23 °C and 75 % humidity weight increase after 96 hours retaining was displayed with ratio vis-a-vis weight before retaining.

【0094】(4) 吸水性… 上記 1 号形小型試験片を 20℃で冷水中に 24 時間浸漬した後の重量増加を保存前の重量に対して比率で表した。(表面水分は除く)

[0094] (4) Hygroscopic ... above-mentioned 1 number shape miniature test piece with 20 °C in the cold water 24 hours after soaking, weight increase was displayed with theratio vis-a-vis weight before retaining. (surface water excludes)

それらの試験結果を、表 2 に示すが、実施例 3 は、比較例 1、2 に比べて、同じレベルの引張弾性率を得るために、可塑剤の量が少なくても済むと共に、引張強度、靱性等においても優れ、さらには、耐水性、吸水性等の水分環境下物性も格段に向上していることが分かる。さらに、成形品の後収縮も実施例 3 は小さいことが分かる。

Those test result, are shown in Table 2, but Working Example 3 is superior, comparing to Comparative Example 1, 2, as in order to obtain tensile modulus of same level, quantity of plasticizer may be small, regarding tensile strength and the toughness etc, furthermore, also property under water resistance and the water absorbancy or other moisture

environment has improved markedly, understands densely.
Furthermore, rear contraction of molded article as for Working Example 3 small thing understands.

[0095]

[0095]

[表 2]

[Table 2]

	実施例 3	比較例 1	比較例 2
可塑剤 (部)	20	50	30
引張り弾性率 : 条件 A	5351	6315	7311
条件 B	4620	4486	6407
条件 C	4550	3980	6500
最大引張り強度 : 条件 A	156.5	123.7	123.5
(K g / c m ²) 条件 B	115.8	83.0	101.7
条件 C	109.1	48.5	62.0
破壊時伸び (%) : 条件 A	64.0	30.4	9.3
条件 B	61.3	39.2	11.5
条件 C	60.5	25.1	12.1
応力伸び (%) : 条件 A	21.0	3.0	5.0
条件 B	20.0	4.0	5.0
条件 C	20.0	4.0	4.5
収縮率 (%) : 条件 D	0.05	36.9	11.5
吸湿性 (%) : 条件 B	1.9	3.6	8.7
吸水性 (%)	2.0	5.8	12.5

注) 条件 A : 50%・23℃・72時間調湿直後

条件 B : 75%・23℃・96時間保存後

条件 C : 85%・40℃・96時間保存後

条件 D : 75%・40℃・96時間保存後

[0096] [試験例 2] 実施例 2 (アセチル化酢酸ビニルグラフト化澱粉)、比較例 1、及び比較例 2 の各生成物 100 部に対し、可塑剤 (EPEG) を表 3 に示す各部数配合してフィルムの伸び率が略同レベルとなるように、各樹脂組成物を調製した。

[0096] [Test Example 2] Vis-a-vis each product 100 parts of Working Example 2 (acetylation vinyl acetate grafting starch), Comparative Example 1, and Comparative Example 2, each number of parts which shows plasticizer (EPEG) in Table 3 combining, in order for the elongation of film to become abbreviation same level, it manufactured each resin composition.

[0097] 該各樹脂組成物を、130℃でエクストルージョンして、厚さ 30 μm のフィルムを作成する。

[0097] Extrusion doing said each resin composition, with 130℃, it draws up the film of thickness 30 μm.

[0098] このフィルムを重量 125 g/m² の両晒クラフト紙にヒートシールラミネートを行ってラミネートを行ってラミネート紙を調製する。

[0098] Laminating this film heat seal in both Sarashi kraft paper of weight 125 g/m², laminating, it manufactures laminated paper.

[0099] 該ラミネート紙を用いて、下記項目を物性試験を下記方法に従って行った。

[0099] Making use of said laminated paper, below-mentioned item was done following the property test to below-mentioned method.

(1) 水蒸気透過性... JIS Z0208

(1) Water vapor permeability... JIS Z0208

(2) 耐水性...コブ法(60分接触)、JIS P 8140

(3) 耐折強度.....JIS P 8114 (この、耐折強度はフィルムの可塑性保持力の尺度となる。)

それらの試験結果を表3に示すが、実施例2は、比較例1、2に比して、耐水蒸気透過性、耐水性等の水分環境下物性も格段に向上していることが分かる。さらに、可塑性保持性も実施例2は、比較例1、2のいずれに比しても格段に高いことが分かる。

【0100】

【表3】

	実施例2	比較例1	比較例2
可塑剤(部)	30	50	30
水蒸気透過性(g/24h・m ²)	250	960	680
耐水性(g/m ²)	4.5	4.9	10.5
耐折強度(四): 条件A	1000<	78	201
条件B	1000<	34	126

注) 条件A: 50%・23℃・72時間調湿直後
条件B: 75%・23℃・96時間保存後

【0101】[試験例3] 実施例1(プロピオニル化プロピオン酸ビニルグラフト澱粉)、比較例1及び比較例2の各生成物に100部に対して、可塑剤(トリアセチン)及びフィラー(タルク)を表4に示す各部数配合して各樹脂組成物を調製した。

【0102】該各樹脂組成物を、射出成形によりJIS標準曲げ試験片(JIS K 7203)を調製し、各試験片について曲げ強度と曲げ弾性率を測定した。

【0103】成形条件: 温度=165℃、射出圧=1次(65%)2次(35%)3次(30%)、射出成形機=日精樹脂工業製PS-40

それらの試験結果を表4に示すが、実施例1は、比較例1、2に比して、無機質フィラーを多量に配合でき、かつ、等量フィラー配合においては、曲げ弾性率が小さく

(2) Water resistance ... コブ method (60 min contact), JIS P 8140

(3) Bending strength JIS P 8114 (This, bending strength becomes measure of plasticizer gripping force of film)

Those test result are shown in Table 3, but Working Example 2 has improved, comparing to Comparative Example 1, 2, property under water vapor permeation resistance and water resistance or other moisture environment markedly, understands densely. Furthermore, plasticizer retention Working Example 2, comparing to whichever of Comparative Example 1, 2, is high markedly, understands densely.

[0100]

[Table 3]

[0101] [Test Example 3] Working Example 1 (propanoyl cation vinyl propionate graft starch), each number of parts which shows plasticizer (triacetin) and filler (talc) in the Table 4 vis-a-vis 100 parts, combining in each product of Comparative Example 1 and Comparative Example 2, immanufactured each resin composition.

[0102] JIS standard flexural test piece (JIS K 7203) was manufactured said each resin composition, with injection molding, the flexural strength and flexural modulus were measured concerning each test piece.

[0103] Molding condition: Temperature = 165 °C, injection pressure = primary (65 %) secondary (35 %) 3rd (30 %) and injection molding machine = Nissei Plastic Industrial Co. Ltd. (DB 69-060-7098) make PS - 40

Those test result are shown in Table 4, but Working Example 1, it compares to the Comparative Example 1, 2, be able to combine inorganic filler to large amount, at same time, the

、剛さの低い成形品が得易いことが分かる。

flexural modulus is small regarding equivalent filler blending, molded article where stiffness is low is easy to obtain, understands densely.

【0104】

[0104]

【表4】

[Table 4]

	実施例1	比較例1	比較例2
可塑剤（トリアセチン）	10	10	10
曲げ強度	トルク：30 501.5	536.8 成形不能	498.5 成形不能
曲げ弾性率	トルク：30 54322	59417 —	55789 —

【0105】【試験例4】実施例4（アセチル化酢酸ビニルクラフト澱粉）、比較例1のそれぞれ1gを20gの頁岩土壌に混ぜ、最大容水量60%となるように水を加え、炭酸ガス発生量測定装置を使って、25℃で、分解により発生する炭酸ガス量を測定して生分解性の試験を行った。

[0105] [Test Example 4] It mixed respective 1g of Working Example 4 (acetylation vinyl acetate kraft starch) and Comparative Example 1 into the shale soil of 20g, in order to become maximum water-soluble amount 60%, using carbon dioxide gas generated amount measuring apparatus including water, with 25 °C, measuring amount of carbon dioxide gas which occurs due to disassembly it tested biodegradable.

【0106】それらの試験結果を表5に示すが、実施例1は、比較例1と同様、生分解性が維持されていることが分かる。

[0106] Those test result are shown in Table 5, but as for Working Example 1, similarity to Comparative Example 1, biodegradability is maintained, understands densely.

【0107】

[0107]

【表5】

[Table 5]

発生量積算 (ml)	実施例1	比較例1
4時間後	3.8	4.4
12時間後	12.4	14.7
24時間後	17.8	22.4

【0108】【試験例5】実施例4（アセチル化酢酸ビニルクラフト澱粉）及び比較例1の各生成物について、ガラス転移点を「島津熱流束示差走査熱量計DSC-50」で、下記条件により分析した。

[0108] [Test Example 5] Concerning each product of Working Example 4 (acetylation vinyl acetate kraft starch) and Comparative Example 1, glass transition temperature with the "Shimadzu heat flow bundle differential scanning calorimeter DSC-50", was analyzed with below-mentioned condition.

【0109】条件…サンプル量：8.600mg、セル：アルミニウム、

[0109] Condition ... sample amount : 8.600 mg and cell : Aluminum,

ガス種類/流量：窒素/50.00mL/min

Gas species / flow : Nitrogen / 50.00 ml/min

加熱速度: 1 0 °C/min、ホールド温度: 2 2 0 °C

それらの試験結果を表6に示すが、実施例1は、比較例1ではガラス転移点が177.86~184.31°Cにのみ有るのに対してガラス転移温度が低温側にも存在し、可塑性なしでも成形可能であることが分かる。

[0110]

[表6]

	実施例 4	比較例 1
オンセット: 1	11.99°C	
2	39.38	
3	99.92	
4	164.47	177.86°C
エンドセット: 1	18.66	
2	43.58	
3	137.64	
4	172.48	184.31

[0111] オンセット: 開始温度

エンドセット: 転移終了温度

[図面の簡単な説明]

【図1】実施例1のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

【図2】実施例2~4のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

【図3】実施例5のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

【図4】実施例6のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

【図5】比較例1のエステル化澱粉の調製処方を示す流れ図

【図6】比較例2のグラフト化澱粉の調製処方を示す流れ図

Heating rate: 10 °C/min and hold temperature: 220 °C

Those test result are shown in Table 6, but as for Working Example 1, glass transition temperature exists even in low temperature side with Comparative Example 1 vis-a-vis glass transition temperature being only 177.86 to 184.31 °C, it is a formable even with plasticizer none, understands densely.

[0110]

[Table 6]

[0111] On setting: Onset temperature

Endo setting: Transfer end temperature

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] Manufacturing formulation of esterification vinyl ester graft polymerization starch of Working Example 1 is shown flowchart

[Figure 2] Manufacturing formulation of esterification vinyl ester graft polymerization starch of Working Example 2 to 4 is shown flowchart

[Figure 3] Manufacturing formulation of esterification vinyl ester graft polymerization starch of Working Example 5 is shown flowchart

[Figure 4] Manufacturing formulation of esterification vinyl ester graft polymerization starch of Working Example 6 is shown flowchart

[Figure 5] Manufacturing formulation of esterified starch of Comparative Example 1 is shown flowchart

[Figure 6] Manufacturing formulation of grafting starch of Comparative Example 2 is shown flowchart

【 図 1 】

[Figure 1]

*実施例 1

グラフト化

← 澱粉 (ハイアミロース)	100 g
← DMSO (融解)	640 g
← 炭酸 (pH調整)	
← 過硫酸カリウム	0.27 g
← プロピオン酸ビニルモノマー	61.7 g
← 70℃で2時間反応	

中和

← アンモニア水 (pH=9.0-9.5)	
-----------------------	--

エステル化

← 炭酸水素ナトリウム (触媒)	5.0 g
← プロピオン酸ビニルモノマー	185.3 g
← 80℃で2時間反応	

洗浄・回収・乾燥

【図 2】

[Figure 2]

*実施例 2~4

グラフト化	実施例 2	実施例 3	実施例 4
← 開始 { ハイアミロース }	100 g	100 g	100 g
← クワリル炭酸ナトリウム (分散剤)	0.5	2.0	4.0
← 水溜水	300	300	300
← 酢酸ビニルモノマー	26.6	106.3	212.6
← 酢酸亜ニセリウム アシモニウム (触媒)	5.1	5.1	5.1
← 50℃で1時間反応			
← 脱水・洗浄・乾燥			

エステル化

← グラフト重合	63.7	86.8	119.6
← DMSO (溶解)	350	350	350
← 炭化水素ナトリウム	2.5	2.5	2.5
← 酢酸ビニルモノマー	79.7	79.7	79.7

脱水・洗浄・乾燥

【図 5】

[Figure 5]

*比較例 1 / エステル化

← コーンスターチ	100 g
← 炭酸ナトリウム	25 g
← 酢酸ビニルモノマー	1062.8 g
← 65℃で4時間反応	

脱水・洗浄・乾燥

【図 6】

[Figure 6]

*比較例2ノグラフト化

← ハイアミロースコーンスターチ	100 g
← クウリル硫酸ソーダ	2 g
← 水道水	350 g
← 酢酸ビニルモノマー	167 g
← 硫酸第二セリウムアンモニウム	5.1 g
← 50℃で1時間反応	

脱水・洗浄・乾燥

【図 3】

[Figure 3]

*実施例5

前処理

← ハイアミロースコーンスターチ	100 g
← 硫酸ソーダ	25 g
← 水	31.3 g

エステル化

← 酢酸ビニルモノマー	100.8 g
← 65℃・4時間反応	

グラフト化

← 硫酸化水素 (酢酸ビニル2 wt%)	21.3 g
← 70℃・4時間反応 (水を抜きながら)	

脱水・洗浄・乾燥

【図 4】

[Figure 4]

*実施例6

グラフト化

← ハイアミロースコンスターチ	60 g
← 水	230 g
← 酢酸ビニルモノマー	53.8 g
← 過硫酸カリウム	0.64 g
← 重亜硫酸ソーダ	0.64 g
← 酢酸ビニル溶液中2時間反応 (72℃)	

エステル化

← 炭酸ソーダ	15 g
← 酢酸ビニルモノマー	159.4 g
← 酢酸ビニル溶液中4時間反応 (72℃)	

脱水・洗浄・乾燥